



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

BRNO UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

FAKULTA STAVEBNÍ

FACULTY OF CIVIL ENGINEERING

ÚSTAV TECHNOLOGIE STAVEBNÍCH HMOT A DÍLCŮ

INSTITUTE OF TECHNOLOGY OF BUILDING MATERIALS AND COMPONENTS

HUTNÁ MULLITOVÁ OSTŘIVA

DENSE MULLITE AGGREGATE

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

BACHELOR'S THESIS

AUTOR PRÁCE

AUTHOR

Tomáš Mezulianík

VEDOUCÍ PRÁCE

SUPERVISOR

Ing. LENKA NEVŘISOVÁ, Ph.D.

BRNO 2018



VYSOKÉ UČENÍ TECHNICKÉ V BRNĚ

FAKULTA STAVEBNÍ

Studijní program	B3607 Stavební inženýrství
Typ studijního programu	Bakalářský studijní program s prezenční formou studia
Studijní obor	3607R020 Stavebně materiálové inženýrství
Pracoviště	Ústav technologie stavebních hmot a dílců

ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

Student	Tomáš Mezulianík
Název	Hutná mullitová ostřiva
Vedoucí práce	Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.
Datum zadání	30. 11. 2017
Datum odevzdání	25. 5. 2018

V Brně dne 30. 11. 2017

prof. Ing. Rostislav Drochytka, CSc., MBA
Vedoucí ústavu

prof. Ing. Miroslav Bajer, CSc.
Děkan Fakulty stavební VUT

PODKLADY A LITERATURA

1. STAROŇ J., TOMŠŮ F. Žiaruvzdorné materiály, 2000
 2. PYTLÍK, P., SOKOLÁŘ, R. Stavební keramika technologie, vlastnosti a využití, Brno 2002
 3. ŠAŠEK, L., BARTUŠKA, M. Laboratorní metody v oboru silikátů, Praha 1981
 4. KUTZENDORFER J., MÁŠA Z. Žárovzdorné tepelně izolační materiály, 1991
 5. HERAINOVÁ, M. Žárovzdorné materiály, 2003
 6. KUTZENDORFER, J. Žárovzdorné materiály II, 1995
 7. KUTZENDORFER, J., VÍDEŇSKÁ, M. Žárovzdorné materiály I, VŠCHT Praha 1992
 8. NEVŘISOVÁ, L. Lupek z lokality Březinka, tradiční surovina pro výrobu žárovzdorných materiálů. In Sborník Maltoviny. Brno. 2011. p. 57 - 62. ISBN 978-80-214-4372-3.
 9. NEVŘISOVÁ, L.; LANG, K.; KOVÁŘ, P.; TVRDÍK, L. Trendy v těžbě jílovců ložiska Březinka a perspektivy výpalu lupků v šachtových pecích. In Suroviny 2013. Praha, Silikátová společnost. 2013. p. 35 - 42. ISBN 978-80-02-02478-1.
- Platné normy, internetové zdroje, odborné časopisy

ZÁSADY PRO VYPRACOVÁNÍ

Pro žárovzdorná ostřiva na bázi hlinitokřemičitanů (ČSN EN ISO 10081-1) jsou výrobními surovinami vrstevnaté jílovce či lupky. Tyto suroviny jsou v regionu dostupné a ostřiva s obsahem oxidu hlinitého do 45 % jsou na závodě P-D vyráběna jak pro vlastní spotřebu, tak na prodej. Při výrobě speciálních žárovzdorných materiálů se však neobejdeme bez ostřiv s vyšším obsahem Al_2O_3 . Cena těchto ostřiv, se specifickým obsahem Al_2O_3 , je na trhu velmi vysoká. Jednou z možností jak tuto situaci řešit a snížit tak surovinové náklady, je vývoj a následně výroba těchto speciálních ostřiv ze surovin dostupných v ČR. Základem této výroby je moderní úpravárenská linka, která je na závodě v provozu od začátku roku 2017.

V teoretické části práce podrobně popište minerál mullit. Přehledně zpracujte problematiku výroby mullitového ostřiva a jeho využití v žárovzdorném průmyslu. Charakterizujte vstupní suroviny vhodné pro výrobu mullitových ostřiv a navrhnete nestandardní suroviny, které lze pro přípravu ostřiva s obsahem Al_2O_3 vyšším než 45% použít. Navrhnete metodický postup, podle kterého budou experimentálně ověřovány nové receptury pro výrobu mullitového ostřiva.

V praktické části práce navrhnete minimálně tři nové receptury pro výrobu mullitového ostřiva a experimentálně je ověřte podle nově navržené metodiky.

Rozsah práce 50-60 stran.

STRUKTURA BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

VŠKP zpracujte a rozčleňte podle dále uvedené struktury:

1. Textová část VŠKP zpracovaná podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (povinná součást VŠKP).
2. Přílohy textové části VŠKP zpracované podle Směrnice rektora "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací" a Směrnice děkana "Úprava, odevzdávání, zveřejňování a uchovávání vysokoškolských kvalifikačních prací na FAST VUT" (nepovinná součást VŠKP v případě, že přílohy nejsou součástí textové části VŠKP, ale textovou část doplňují).

Ing. Lenka Nevřisová, Ph.D.
Vedoucí bakalářské práce

ABSTRAKT

Žárovzdorná ostřiva na bázi hlinitolžemičitanů jsou vyráběna výpalem žárovzdorných jílu, jílovců či lupků. Výpal probíhá v rotačních nebo šachtových pecích. Při výrobě speciálních žárovzdorných materiálů se však neobejdeme bez speciálních ostřiv s vyšším obsahem Al_2O_3 . Teoretická část práce je zaměřena na popis minerálu mullit a mullitických žárovzdorných ostřiv, jejich způsobu výroby a surovinové základny. Je zde popsána rešerše mullitových ostřiv dostupných na trhu a jejich aplikace v žárovzdorném průmyslu. V závěru práce byl proveden experiment výroby speciálního ostřiva se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého podle navržené receptury.

KLÍČOVÁ SLOVA

Žárovzdorná ostřiva, jíl, lupek, mullitová ostřiva, mullit, podsítné jílovce

ABSTRACT

Refractory aggregate based on aluminosilicate are manufactured by firing clays, claystones or shales. The firing takes place in rotary or blast furnaces. However, when manufacturing the special refractory materials, we can not do it without special aggregate with higher content of Al_2O_3 . Theoretical part of this thesis is aimed on the description of mineral mullite and mullite refractory aggregate, their method of production and raw material basis. The research of mullite aggregate on the market and their application in the refractory industry. In conclusion of the study, an experiment was performed for the production of special aggregate with increased alumina content according to the proposed prescriptions.

KEYWORDS

Refractory aggregate, clay, shale, mullite aggregate, mullite, fine clays

BIBLIOGRAFICKÁ CITACE VŠKP

Tomáš Mezulianík *Hutná mullitová ostříva*. Brno, 2018. 77 s., Bakalářská práce. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta stavební, Ústav technologie stavebních hmot a dílců. Vedoucí práce Ing. Lenka Nevřivová, Ph.D.

PROHLÁŠENÍ

Prohlašuji, že jsem bakalářskou práci zpracoval(a) samostatně a že jsem uvedl(a) všechny použité informační zdroje.

V Brně dne 24. 5. 2018

Tomáš Mezulianík
autor práce

PODĚKOVÁNÍ

Děkuji Ing. Lence Nevřivové, Ph.D. za odborné vedení, cenné rady a vstřícný přístup při zpracování bakalářské práce. Dále bych chtěl poděkovat všem členům ze společnosti P-D Refractories CZ a.s., kteří se na této práci podíleli, za vstřícný přístup a poskytnuté materiály k řešenému tématu.

OBSAH

ÚVOD.....	10
TEORETICKÁ ČÁST	11
1 ŽÁROVZDORNÁ HLINITOKŘEMIČITÁ OSTŘIVA	11
1.1 Šamotová ostřiva	12
1.2 Vysocehlinitá ostřiva	13
1.2.1 Sillimanitová ostřiva	14
1.2.2 Bauxitová ostřiva.....	14
1.2.3 Korundová ostřiva	15
2 MULLIT	15
2.1 Krystalografie mullitu.....	16
2.2 Chemické složení.....	17
2.3 Mikrostruktura mullitu	17
2.4 Výroba mullitu	18
2.4.1 Sintrovaný mullit.....	18
2.4.2 Tavený mullit.....	19
2.4.3 Chemický mullit.....	19
3 VÝROBA MULLITOVÝCH OSTŘIV	21
3.1 Suroviny pro výrobu mullitových ostřiv	21
3.1.1 Přírodní suroviny pro výrobu mullitových ostřiv	21
3.1.2 Syntetické suroviny pro výrobu mullitových ostřiv.....	25
3.2 Výpal mullitových ostřiv	27
3.2.1 Výpal v rotační peci.....	28
3.2.2 Výpal v šachtové peci	29
3.2.3 Výpal v tunelové peci	30
3.2.4 Výpal v elektrické obloukové peci.....	32
4 MULLITOVÁ OSTŘIVA DOSTUPNÁ NA TRHU	34
4.1 Nabaltec.....	34

4.1.1	SIMULOX M 72.....	34
4.1.2	SIMULOX Z 72.....	35
4.2	Kyanite Mining Corporation	36
4.2.1	Virginia mullite.....	36
4.3	Vulcan Refractories.....	37
4.3.1	Vulcasil H.....	37
4.4	Henan Cunse Refractory – M 47	38
4.5	IMERYS Refractory Minerals – MULCOA	39
5	APLIKACE MULLITOVÝCH OSTŘÍV V ŽÁROVZDORNÉM PRŮMYSLU	39
	PRAKTICKÁ ČÁST.....	44
6	METODIKA PRÁCE	44
7	EXPERIMENT	45
7.1	Použité suroviny.....	45
7.2	Příprava zkušebních vzorků	48
7.3	Ověření fyzikálně mechanických vlastností	51
7.3.1	Stanovení objemové hmotnosti měřením a vážením	51
7.3.2	ČSN EN 993-1 Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a nasákavosti hydrostatickým vážením	52
7.3.3	Ověření mineralogického složení	53
7.4	Vyhodnocení výsledků zkoušek	54
	ZÁVĚR	70
	SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ.....	72
	SEZNAM OBRÁZKŮ	75
	SEZNAM TABULEK	77

ÚVOD

Hlavní částí výrobku v surovém stavu je u žaromateriálů ostřivo-neplastická surovina. Jeho základní charakteristiky většinou určují celkový charakter výrobku, a to nejen protože představuje hlavní část hotového výrobku, ale především protože výběr ostřiva je naprosto přesně cílený a udává základní charakteristiku výrobku.

Žárovzdorná ostřiva na bázi hlinitokřemičitanů se vyrábí výpalem žárovzdorných jílu, jílovců či lupků. Výpal běžně probíhá v šachtových nebo rotačních pecích při teplotách kolem 1400 °C. Během výpalu dochází vlivem vysokých teplot ke změnám mineralogického složení, zejména ke vzniku minerálu mullitu, spolu s křemenem a cristobalitem. Mullit je jedinou hlinitokřemičitou krystalickou fází stálou při vysokých teplotách, a proto při dalším výpalu již nenastávají další podstatné fyzikálně chemické změny. Při výrobě speciálních žárovzdorných materiálů se však neobejdeme bez ostřiv s vyšším obsahem Al_2O_3 . Cena těchto ostřiv s vyšším obsahem oxidu hlinitého je na trhu vysoká, a proto je snaha o vývoj, a následně výrobu těchto ostřiv ze surovin dostupných v České Republice.

V teoretické části bakalářské práce je popsána problematika výroby mullitového ostřiva a jeho využití v žárovzdorném průmyslu. V práci jsou charakterizovány standartní i nestandardní suroviny pro výrobu mullitových ostřiv. Dále je v práci podrobně popsán minerál mullit, jehož výskyt v přírodě je vzácný. V závěru teoretické části je popsána rešerše mullitových ostřiv dostupných na trhu a jejich využití v žárovzdorném průmyslu.

V praktické části jsou popsány navržené receptury pro přípravu mullitového ostřiva. Vstupními surovinami jsou jíl W super čerstvý, jíl B1, a odpadní mullitické ostřivo s vyšším obsahem Al_2O_3 . Dále se k surovinám přidala kyselina fosforečná, a sledoval se její vliv na výsledné vlastnosti ostřiva. Jíl W super byl doposud haldován a považován za vedelejší ekologický produkt, proto se snažíme o jeho využití pro výrobu mullitového ostřiva tak, aby toto ostřivo bylo vyráběno z domácích surovin, a jeho cena byla ekonomicky přijatelná. Cílem experimentu je ověření možnosti výroby mullitového (vysocehlinitého) ostřiva, jehož základní složkou

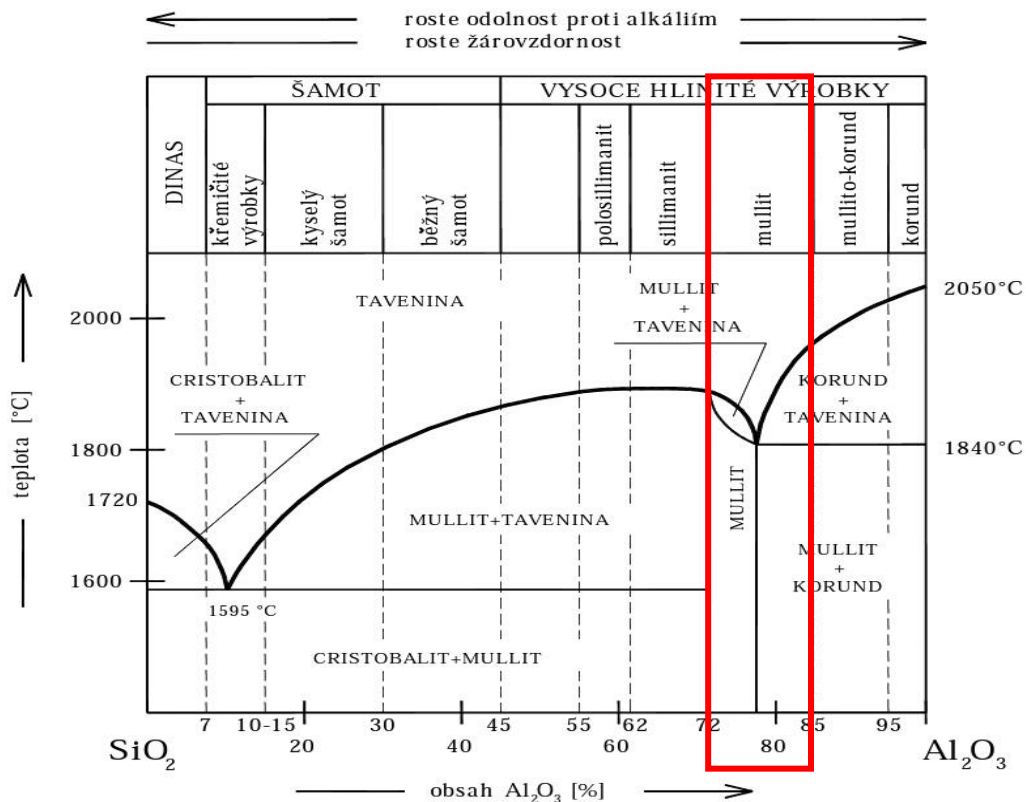
je podsítný jíl, který se bez přídavku korekční suroviny bohaté na Al_2O_3 neřadí do kategorie vysocehlinitých ostřiv.

TEORETICKÁ ČÁST

1 ŽÁROVZDORNÁ HLINITOKŘEMIČITÁ OSTŘIVA

Ostřiva ve směsi vytváří pevnou kostru, která zlepšuje mechanické vlastnosti během výrobního procesu. Hlinitokřemičitá ostřiva vznikají výpalem žárovzdorných jílu či jílovců na teplotu 1000-1500 °C. Výpal probíhá za vysokých teplot, při kterém dochází ke ztrátě hmotnosti, snížení objemu, zvýšení mechanických vlastností, změně mineralogického složení a vzniku mullitu. Hlinitokřemičitá ostřiva obsahují, jak už sám název napovídá v největším zastoupení oxid křemičitý SiO_2 a oxid hlinitý Al_2O_3 , a v malém množství jsou zde zastoupeny tzv. doprovodné oxidy (Fe_2O_3 , CaO , Na_2O , K_2O , TiO_2), jejichž množství je v různých materiálech různě limitováno. [1]

Žárové vlastnosti hlinitokřemičitých výrobků je možné posoudit z fázového diagramu soustavy SiO_2 - Al_2O_3 . Jedinou hlinitokřemičitou krystalickou fází stálou při vysokých teplotách je mullit vyjadřovaný vzorcem $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$, ve skutečnosti s proměnlivým složením. Mullit je chemicky velmi stabilní sloučeninou s poměrně vysokým bodem tavením. Z těchto důvodů je žádoucí, aby byl obsah mullitu ve stavivu co nejvyšší. Dalšími významnými vlastnostmi mullitu jsou nízká teplotní roztažnost, vysoká pevnost a vysoký modul pružnosti. Z následujícího obrázku fázového diagramu je patrné, že s zvyšujícím se obsahem Al_2O_3 roste také žárovzdornost výrobku. Z tohoto důvodu mají vysocehlinité materiály vyšší odolnost v žáru než materiály šamotové. Nejnižší teplota tavení této soustavy činí 1590 °C. [2]



Obr. 1 Fázový diagram SiO_2 - Al_2O_3 [1]

1.1 Šamotová ostřiva

Šamotové výrobky patří k nejvíce rozšířeným žárovzdorným materiálům, jenž se uplatňují v nejrůznějších tepelných zařízeních pracujících při různých vysokých teplotách. Šamotové výrobky patří do soustavy Al_2O_3 – SiO_2 a vyznačují se především obsahem mullitu a skelné fáze, převážně tvořené SiO_2 a dalšími látkami. Šamotová ostřiva se vyrábějí pálením žárovzdorných jílu, jílovců a kaolínů. V dřívějších dobách se používaly pro výpal komorové pece a milře, tato technologie je v dnešní době nevyhovující. Dnes se pro výpal používají rotační pece, jejichž hlavní výhodou je možnost výpalu jílu i nejjemnějších frakcí. Další možnosti pro výpal jsou šachtové pece, které se dnes již nepoužívají. Vyjímkou jsou šachtové pece firmy P-D Refractories. V šachtových pecích není možnost výpalu drobných a velmi jemných podílů (pod 100 mm) z důvodu tvorby pecních nálepků a tím následného ucpávání pece. Teplota výpalu se určuje podle nároků na kvalitu ostřiva. Nejjakostnější ostřivo se získá výpalem na 1250 $^{\circ}\text{C}$ až 1400 $^{\circ}\text{C}$, běžná ostřiva se pálí na 1000 $^{\circ}\text{C}$ až 1250 $^{\circ}\text{C}$.

Při výpalu dochází nejdříve k odchodu chemicky vázané vody a vyhořívání spalitelných látek za současného zmenšování hmotnosti a objemu. Během výpalu dochází k mineralogickým změnám, především ke tvorbě mullitu, jehož množství se s vzrůstající teplotou zvyšuje. Jelikož je mullit jedinou stabilní fází Al_2O_3 , nedochází při následném výpalu k dalším podstatným fyzikálně chemickým změnám. [3] [4]

1.2 Vysocehlinitá ostřiva

Při výrobě vysocehlinitých ostřiv je oxid hlinitý dodáván surovinami jinými než jílovými, a to surovinami přírodními nebo uměle připravenými (syntetickými), bohatými na Al_2O_3 . Mezi přírodní suroviny patří minerály skupiny sillimanitu, mullitu, korundu a bauxitu. Mezi syntetické suroviny patří technický oxid hliníku, hydroxid hlinitý a tavený korund. [3]

Velkou skupinu vysocehlinitých výrobků často rozdělujeme podle minerálu, kterého je v materiálu po výpalu největší množství, nebo který má největší vliv na užité vlastnosti výrobku:

1. Polosillimanitové – obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 > 55 \%$
2. Sillimanitové – obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 > 62 \%$
3. Mullitové – obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 > 72 \%$
4. Mullitokorundové – obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 > 85 \%$
5. Korundové – obsah $\text{Al}_2\text{O}_3 > 95 \%$ [1]

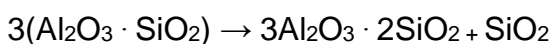
Pro všechny tyto výrobky platí, že obsahují jako hlavní krystalickou složku mullit na úkor ubývající skelné fáze s rostoucím obsahem Al_2O_3 . Při obsahu větším než 72% Al_2O_3 se v mikrostruktuře objevuje nová fáze – korund, a to v krystalické formě $\alpha - \text{Al}_2\text{O}_3$, zároveň dochází ke ztrátě skelné fáze. [1]

Vysocehlinitá ostřiva lze rozdělit do 4 základních skupin (sillimanity, mullity, bauxity a korundy) především podle obsahu Al_2O_3 , se stoupajícím obsahem Al_2O_3 kvalita ne vždy roste.

1.2.1 Sillimanitová ostřiva

Do této skupiny ostřiv patří sillimanit, andalusit a kyanit. Obecný molekulový vzorec je pro všechny tři minerály totožný $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{SiO}_2$. Jejich ideální složení je 62,9 % oxidu hlinitého a 37,1 % oxidu křemičitého. [5] V přírodě se obsah oxidu hlinitého s nečistotami obvykle vyskytuje v množství pod 60 %. Ze sillimanitové skupiny se v současné době jeví jako nejlepší hlinitokřemičitá přírodní surovina andalusit s poměrně malými objemovými změnami. Díky andalusitu je dosahována především vysoká hutnost, vynikající odolnost proti změnám teploty, výborné pevnosti, únosnosti v žáru a velmi malá hodnota tečení. [4]

Obecná rovnice fázové přeměny na mullit



Tab. 1 Charakteristické vlastnosti nerostů sillimanitové skupiny [4]

Nerost	hustota	zvětšení objemu	teplota počátku mullitizace
	[$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]	[%]	[°C]
kyanit	3,5–3,6	16–18	1300–1350
sillimanit	3,2–3,25	7–8	1500–1550
andalusit	3,1–3,2	3–5	1350–1400

1.2.2 Bauxitová ostřiva

Bauxitové výrobky jsou složeny až z 85 % čistého oxidu hlinitého. Surový bauxit je směs hliníku s převahou bohemitu, diasporu, gibbsitu, a v malém množství další minerály, v nichž jsou kromě oxidu hlinitého a oxidu křemičitého přítomny hlavně oxidy železa, titanu a alkálie. Pro výrobu žárovzdorných materiálů jsou vhodné pouze bauxity s nízkým obsahem oxidu železa (okolo 3 %). Bauxitová ostřiva se vyrábějí výpalem v kruhových, šachtových nebo rotačních pecích z bauxitických jíílů a jejich kvalita je dána již jeho mineralogickým složením vstupních surovin. [4]

1.2.3 Korundová ostřiva

Korundové výrobky jsou složeny až z 95 % čistého oxidu hlinitého. Ve dvousložkovém diagramu $\text{Al}_2\text{O}_3\text{--SiO}_2$ se nachází vpravo, tedy na opačné straně jako dinas. Korund je druhý nejtvrdší materiál na Mohsově stupnici. V přírodě se vyskytuje zřídka, proto je nutné pro technické účely vyrábět korund syntetický. Umělý bílý korund se vyrábí tavením čistého oxidu hliníku v indukčních pecích. Takto vyrobený korund obsahuje minimálně 99,6 % Al_2O_3 , což zaručuje nejvyšší kvalitu. Dalším uměle vyráběným korundem je korund hnědý, který se vyrábí pálením bauxitu při teplotě 1600 °C v indukčních pecích, obsahuje však nečistoty Fe_2O_3 a TiO_2 .

Běžně se obsah korundu ve výrobku pohybuje od 80–95 %. Korundové výrobky vynikají vysokou žárovzdorností a velmi nízkou tepelnou roztažností. Korundové materiály mají vysokou objemovou hmotnost okolo 3000 kg·m⁻³, vysokou pevnost v tlaku až 100 MPa a žárovzdornost dosahující až 1700 °C. [1]

Tab. 2 Cenové charakteristiky některých vysocehlinitých ostřiv pro rok 2010 [4]

% Al_2O_3		Cena za 1 tunu [EUR]	Cena 1 kg Al_2O_3 [EUR]
100	Oxid hlinitý	523	0,52
22	Šamot 0–40 mm	118	0,54
85	Bauxit	475	0,56
100	Korund 0-1 mm	700	0,70
60	Andalusit	433	0,72
75	Mullit	775	1,03

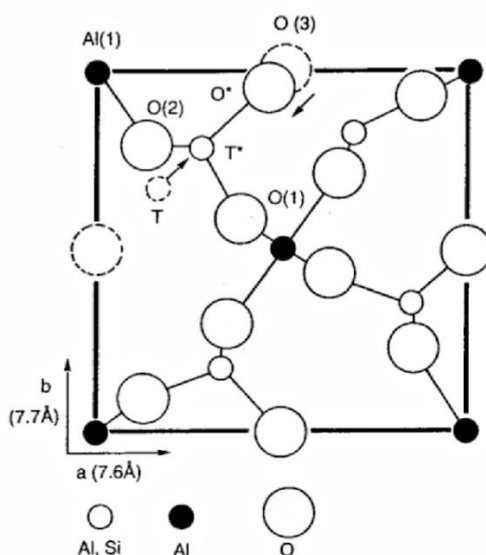
2 MULLIT

Mullit se zřídka vyskytuje jako minerál v přírodě. Ve skutečnosti je slovo mullit odvozeno od ostrova Mull ležícího poblíž Skotska, kde byly nalezeny jediné přirozeně se vyskytující ložiska mullitu. Přírodně se vyskytující mullit je tak vzácný, protože je výsledkem působení extrémně vysokých teplot, které působí na hlinito-křemičité minerály. Mullit je hlinitokřemičitá sloučenina, která nachází využití především v žárovzdorném průmyslu. Většina tradičních výrobků obsahuje mullit jako součást svého finálního složení. Mnoho z jeho vysokoteplotních vlastností je lepší než u většiny ostatních sloučenin oxidu kovu, včetně oxidu hlinitého, protože má dobrou odolnost proti tečení a vysokou pevnost v tlaku a ohybu

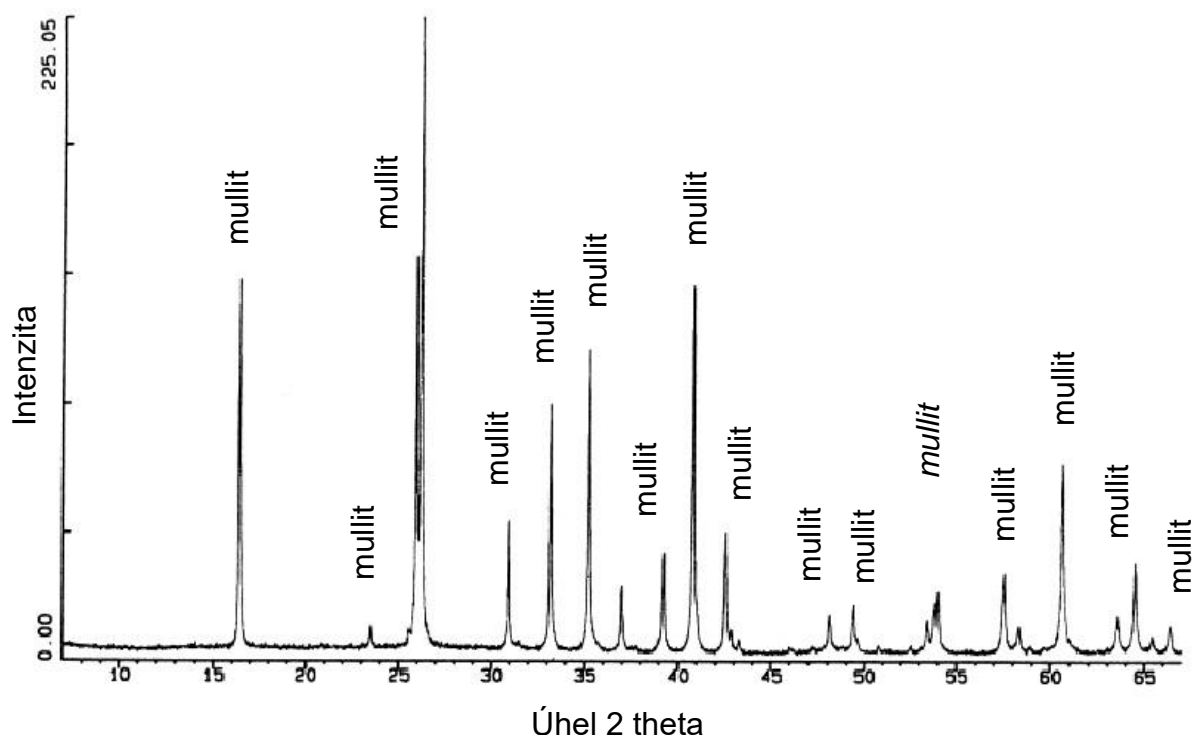
při zvýšené teplotě. Dalším znakem tohoto hlinitokřemičitanu je jeho vynikající tepelná odolnost, nízká tepelná vodivost a dobrá chemická odolnost. [6]

2.1 Krystalografie mullitu

Krystalická struktura mullitu je ortorombická (kosočtverečná) pro stechiometrické složení $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$. Mullit se skládá z řetězců Al-oktaedrů (AlO_6) na okrajích a uprostřed jednotkové buňky probíhajících rovnoběžně s osou c. Tyto řetězce jsou spojeny Al-tetraedry (AlO_4) nebo Si-tetraedry (SiO_4) tvořeny dvojími řetězci, které rovněž probíhají rovnoběžně s osou c. Mullit má deformovanou krystalickou strukturu skládající se z mírně zkroucených řetězců Al-oktaedrů, které probíhají rovnoběžně s osou c v ortorombické jednotkové buňce. Tyto řetězce jsou spojeny pomocí nesouvislých dvojími řetězců Al-tetraedrů a Si-tetraedrů s náhodně orientovanými atomy hliníku a křemíku. Nesouvislosti těchto řetězců jsou zapříčiněny posunem některých hliníkových iontů (eventuálně křemíku) do běžně nevyplněných tetraedrických pozic z důvodu nedostatku přítomných atomů kyslíku schopných je vázat do běžných pozic. Okupování těchto nových míst rovněž zvyšuje koordinaci zbývajících atomů kyslíku a přiměje je k pozicím novým, které se od jejich původních pozic mírně liší. Spojení oktaedrických a tetraedrických řetězců vytváří relativně široké strukturální kanálky jdoucí rovnoběžně s osou c. [6]



Obr. 2 Zobrazení ideální ortorombické buňky mullitu [6]



Obr. 3 RTG záznam čistého mullitu [7]

2.2 Chemické složení

Složení mullitu je běžně označováno vzorcem $3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ s obsahem 71,83 % Al_2O_3 . Komerčně dostupný mullit ve formě tuhého roztoku se obecně skládá z 71-76 % Al_2O_3 , 23-24 % SiO_2 a malé množství TiO_2 , Fe_2O_3 , CaO a MgO . [6]

2.3 Mikrostruktura mullitu

Složení výsledné fáze silně závisí na podmínkách zpracování a na podstatných rozdílech v chování identifikovaných mezi míšením na atomové stupnici pozorovatelné při 10-30 nm. Patří sem rozdíly ve složení v přechodných fázích a fázích konečných. Dále přítomnost nebo nepřítomnost hranice zrn oxidu křemičitého a morfologie zrn mullitu. Přítomnost kapalné křemičité fáze je sdružená s vývinem mikrostruktury mající prizmatická mullitová zrna. Vysoký poměr stran mullitových zrn je typický pro mullity se zbytkovou sklovitou fází, zatímco rovnoúhlé struktury jsou sdružené s chybějící hranicí zrn sklovité fáze. [6]

2.4 Výroba mullitu

Metody výroby lze rozdělit na tři různé způsoby přípravy:

1. Slinovaný (Sintrovaný mullit)
2. Tavený
3. Chemický (mullit s vysokou čistotou)

Výchozí materiály lze seskupit do následujících šesti kategorií:

1. Směs pevných látek jako jsou oxidy, hydroxidy, soli a jílové minerály
2. Směs koloidního roztoku suspenze velmi malých pevných částic (sols)
3. Směs koloidního roztoku suspenze velmi malých pevných částic a solí
4. Směs Si-alkoxidů a Al-solí
5. Směs Al-alkoxidů a Si-alkoxidů
6. Směs jiných materiálů

Homogenita surovin závisí do značné míry na použitém způsobu zpracování a použité metodě výroby. Mechanismus tvorby mullitu závisí na způsobu míšení reakční složky obsahující oxid hlinitý a oxid křemičitý. Tvorba je také vztažena na teplotu, při které probíhá reakce a dochází k tvorbě mullitu. Teploty mullitizace se liší až o několik set stupňů Celsia v závislosti na použité metodě. [6]

2.4.1 Sintrovaný mullit

V běžných metodách zpracování je mullitový prášek tvarován a následně dochází ke slinování. Název sintrovaný mullit popisuje mullit, který byl vyroben z výchozích materiálů v pevném stavu v podstatě kontrolovanou difúzí. Jako výchozí materiály mohou být použity oxidy, hydroxidy, soli a křemičitany. Obsah Al_2O_3 ve slinovaném mullitu je ovlivněn teplotou slinování, dobou tepelného zpracování, charakterem a velikostí zrn, účinností míšení výchozích materiálů. Teplota mullitizace může být snížena použitím jemnějšího prášku a rovněž lepším promísením surovin. Výchozí materiály jsou obvykle o velikosti mikrometru, ale jsou zároveň dostatečně velké na to, aby došlo k procesu mullitizace při relativně nízké teplotě probíhající za přiměřenou dobu. Dalším důvodem, proč slinování

mullitických prášků o vysoké hustotě vyžaduje relativně vysoké teploty je nízký difuzní koeficient mullitu. [6]

2.4.2 Tavený mullit

Termín tavený mullit popisuje mullit, který byl vyroben buď tavením surových materiálů v elektrické peci nad 2000 °C s následující krystalizací na mullit během ochlazení v lázni, nebo růstem krystalů Czochralského metodou. Takto získaná hlinitokřemičitá tavenina se odlévá do ingotových forem, kde se ochlazuje na pokojovou teplotu. Surové materiály pro výrobu tavené mullitové keramiky a žárovzdorné materiály jsou Bayerův oxid hlinitý, křemenný písek, skalní krystaly a tavený křemen. Úroveň nečistot surových materiálů je poměrně nízká. Vyššího obsahu Al_2O_3 může být dosaženo rychlým hašením a nižším obsahem Al_2O_3 ve složení, alternativně velmi pomalým procesem chlazení. Složení krystalizovaného mullitu je primárně dáno teplotou, v menší míře výchozím složením. [6]

2.4.3 Chemický mullit

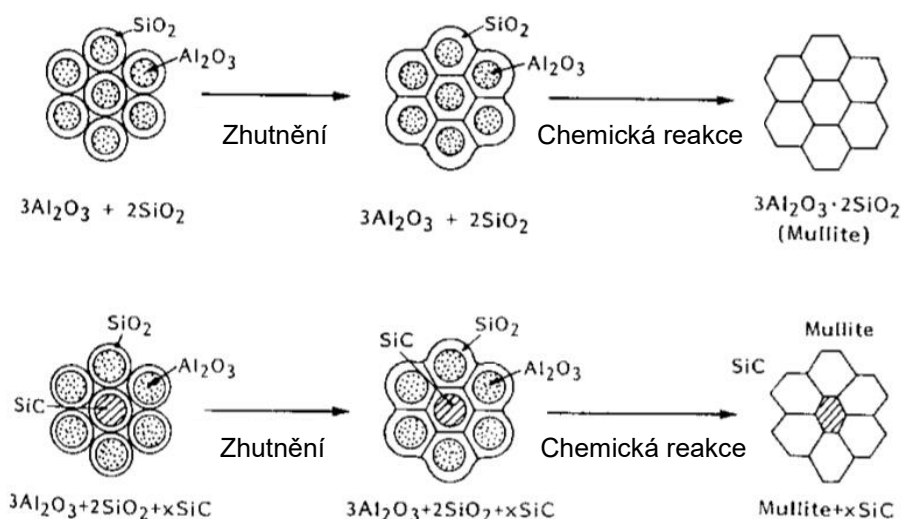
Mullitické prášky připravené pokročilým zpracováním, jako je například metoda sol-gel, srážení, hydrolýza, rozprachová pyrolýza a depozice chemických par, jsou označovány jako „chemický mullit“. Existuje řada způsobů výroby chemického mullitu, které jsou popsány níže. [6]

Metoda sol-gel

Metody sol-gel se zvláště používají pro výrobu mullitických prášků a vláken zpracovaných při relativně nízké teplotě. Při zpracování metody sol-gel, jsou koloidní částice nebo molekuly v suspenzi předmětem chemické změny (např. změna PH), která způsobuje jejich vzájemné spojování do souvislé sítě nazývané gel. Metoda sol-gel umožňuje přípravu reaktivního a homogenního gelu, který může být slinován při nízké teplotě, a následně může být dosaženo homogenní submikronické mikrostruktury. (V mnoha případech je reakce při této metodě podobná reakci, která nastává při mísení pevných látek, pokud se materiály melou za mokra). Velikost částic koloidního roztoku suspenze velmi malých pevných částic se pohybuje v rozmezí desítek nanometrů. Mullitizace proto nastává při nižších teplotách, než při mísení pevných látek. [6]

Srážecí metoda

Základem této metody je příprava sraženin z čirého roztoku za použití srážedla. Existují dvě metody srážení. První z nich spočívá v přidání srážedla do roztoku za vzniku sraženiny. Jako srážedlo se obvykle používá roztok amoniaku. Druhá metoda zahrnuje prvotní rozpuštění srážedla, jako je močovina v roztoku, a následně tvoření sraženiny změnou PH roztoku, která nastane rozkladem srážedla v roztoku. Vnitřní část sraženiny má složení bohaté na oxid hlinitý, zatímco povrchové části jsou bohaté na oxid křemičitý. Získané částice jsou velmi malé a obsahují nehomogenitu chemického složení. Schématické modely mikrostruktury těchto částic jsou zobrazeny na obrázku níže. [6]



Obr. 4 Schématické modely mikrostruktury [6]

Metoda hydrolyzy

Metoda spočívá ve smíchání křemičitých alkoxidů a hlinitanových solí, kdy po přidání vody nastává hydrolyza. V některých případech může být jako katalyzátor použita kyselina. [6]

Rozprachová pyrolýza

Tato metoda přípravy sestává z atomizace prekurzorového roztoku, který je pak veden skrze pec k vysušení a odpaření. Reakce jako odpaření rozpouštědel, srážení sloučenin, a distribuce tepla nastávají okamžitě. Prášky získané tímto způsobem mají velikost v řádech. [6]

Metoda chemické degradace par

Téměř všechny výše popsané procesy jsou založeny na syntéze z fáze roztoku. Naproti tomu metoda chemické degradace par využívá procesy v plynné fázi, které mohou být použity také pro syntézu mullitů. [6]

3 VÝROBA MULLITOVÝCH OSTŘIV

3.1 Suroviny pro výrobu mullitových ostřiv

Suroviny pro výrobu mullitových ostřiv lze dělit na suroviny přírodní a syntetické. Tyto suroviny jsou podrobněji popsány v kapitolách níže.

3.1.1 Přírodní suroviny pro výrobu mullitových ostřiv

Nejvhodnější přírodní suroviny pro výrobu mullitových ostřiv jsou hlinitokřemičité minerály. Tyto přírodní zdroje mají molekulovou hladinu míšení Al_2O_3 a SiO_2 , a proto jsou nejvhodnější pro přípravu mullitů. Některé z komerčně používaných přírodních hlinitokřemičitých minerálů jsou jílové minerály (kaolinit, illit a haloysit), hydrosilikát hlinitý a bezjílové hlinitokřemičitany (sillimanit, andalusit a kyanit). Kromě nich čistý oxid hlinitý a bauxit s různými zdroji oxidu křemičitého (koloidní oxid křemičitý) pro syntézu mullitu. [8]

Mullit se vyskytuje zřídka jako přirozená surovina. V důsledku toho, lze vzniku mullitu v komerčním žárovzdorném průmyslu dosáhnout výpalem hlinitokřemičitanů s vhodným chemickým složením, zahrnující jíly, kaolíny a různé jemné křemičitany a produkty z oxidu hlinitého.

Andalusit

Mezi hlinitokřemičitými surovinami je andalusit nejlepší přírodní zdroj vhodný pro výrobu mullitu. Použitím andalusitu může být dosaženo velmi vysokého stupně čistoty. Díky andalusitu jsou dosahovány ty nejlepší výsledky, především vysoká hutnost, vynikající odolnost proti změnám teploty, výborné pevnosti, únosnosti v žáru a dosahuje se velmi malých hodnot tečení. Andalusit se přeměňuje na mullit při relativně nízké teplotě s malou mírou expanze (+4,5%). Na rozdíl od ostatních hlinitokřemičitanů mullitizace andalusitu nezahrnuje případné dehydratační fáze, následkem čeho nedochází k tvorbě vnitřní pórovitosti. Bylo prokázáno, že čím nižší je hodnota nečistot, tím většího množství mullitu je během výpalu dosaženo.

Při použití v žárobetonu má za následek zvýšenou odolnost proti korozi a také snížení spotřeby vody. [9]

Přírodní bauxit

Bauxit je přirozeně se vyskytující surovina složená převážně z jednoho nebo více minerálních hydroxidů hliníku, oxidu křemičitého, oxidu železitého, oxidu titánie, a jiných nečistot v malých nebo stopových množstvích. Minerální hydroxidy hliníku v bauxitu jsou gibbsit, boehmit a diaspor. Použití bauxitu v žárovzdorné keramice závisí na fyzikálních a chemických vlastnostech konečného produktu. Surový bauxit se obvykle vypaluje při teplotách v rozmezí 1400 až 1800 °C, aby došlo k tvorbě korundu a mullitu. Během tohoto intenzivního zahřívání se veškerá volná vlhkost a chemicky kombinované hydroxilové skupiny vylučují z bauxitu. Křemičité minerály, které jsou přítomny jako jíly, podporují změny v pevném stavu a jsou přetvořeny v mullit. Tato přeměna je doprovázena uvolňováním oxidu křemičitého, který v kombinaci s dalším množstvím oxidu hlinitého přítomného v bauxitu vytváří další množství mullitu. [10]

Přírodní bauxit s popílkem

Popílek se objevuje jako vedlejší produkt spalování surového uhlí v tepelných elektrárnách. Tento průmyslový odpad představuje vážné problémy při skladování a znečištění životního prostředí. Proto efektivní využití odpadního popílku nejenže snižuje znečištění životního prostředí, ale také produkuje produkty s vysokou přidanou hodnotou. Existuje však jen málo zpráv o přípravě mullitové keramiky za použití odpadního popílku.

V mnoha případech je složení odpadního popílku složité a jeho fyzikální a chemické vlastnosti závisí na druhu surového uhlí a na podmínkách spalování. Popílek, ve kterém jsou hlavními složkami oxid křemičitý (SiO_2) a oxid hlinitý (Al_2O_3), je vhodný pro výrobu mullitové keramiky. Předchozí studie nejprve informovali o přípravě mullitu ze směsi popílku a oxidu hlinitého. V poslední době došlo k úspěšnému syntetizování mullitu z práškového popílku a submikronového prášku Al_2O_3 . V předchozím výzkumu byl průmyslový stupeň Al_2O_3 prášky byly přidány jako zdroje oxidu hlinitého pro mullitizaci.

K výrobě mullitové keramiky, která byla založena na úvaze snížení výrobních nákladů, byl použit nízkorozpočtový bauxit jako náhražka oxidu hlinitého.

Výchozí látky, bauxit a popílek byly předem ošetřeny a charakterizovány z hlediska krystalické fáze a chemického složení. Byly studovány fázové evoluce a slinovací charakteristiky vzorků včetně přírodního bauxitu, popílku a jejich směsi založené na složení mullitu 3:2. Navíc byly zkoumány další vlastnosti, jako je relativní hustota, pórovitost, pevnost a mikrostruktura. Z pohledu efektivity nákladů je použití přírodního bauxitu a průmyslově odpadního popílku pro přípravu mullitů velmi slibné. [11]

Kaolin

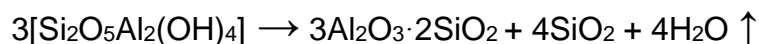
Kaolin je průmyslový minerál používaný jako pigment pro zlepšení vzhledu a funkčnosti papíru a barvy, funkční filer pro pryž a plast, keramická surovina a surovina pro žáruvzdorné výrobky, cihly a výrobky ze skleněných vláken. Kaolin se skládá převážně z kaolinitu a menšího množství nečistot jako slíd, jiných fylosilikátů, oxidů železa, titanu a křemene. Obvykle může být syntetizován reaktivním slinováním kaolinitu ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) a oxidu hlinitého (Al_2O_3) při teplotách nad $1300\text{ }^\circ\text{C}$. Produkce mullitu reaktivním slinováním hlinitokřemičitých zdrojů vzniká iontovou difúzí hliníkových iontů (Al^3) do vnitřního prostoru SiO_2 vrstev, vytvořených během rozkladu kaolinitu. Při výpalu kaolínu dochází při teplotách vyšších než $450\text{ }^\circ\text{C}$ ke vzniku metakaolínu a teplotách vyšších než $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ke vzniku vysokoteplotních minerálů, jako je mullit, spinel a cristobalit. [12]

Kyanit

Tvorba mullitu může být docílena sintrováním vodné suspenze oxidu hlinitého a kyanitu, která je vytvořena ze submikronového oxidu hlinitého, ke kterému se přidá minerální kyanit. Přirozeně se vyskytující kyanit se tepelně rozkládá při teplotě nad $1400\text{ }^\circ\text{C}$ za vzniku mullitu a volného oxidu křemičitého. Sintrováním minerálu v matrici bohaté na oxid hlinitý, dochází k následné reakci oxidu křemičitého za vzniku dalšího mullitu, čímž vzniká hlinito-mullitický kompozit. Charakterizační techniky zahrnující sedimentaci a reologii byly použity pro optimalizaci zpracovávání vodné suspenze. Nejstabilnější pH disperze pro suspenzi oxidu hlinitého a kyanitu obsahujících až 20 % objemových kyanitu, bylo 3,5. [13]

Jíly

Fázové složení pálených lupků, respektive pálených jílovců a jílu lze odvodit podle rozkladu jílových minerálů probíhajících za zvyšujících teplot při jejich ohřevu. Nejzákladnější z nich je reakce kaolinitu



Teoreticky vzniká v páleném produktu 64 % mullitu a 36 % cristobalitu. Reakce není ve svém průběhu jednoduchá. Přeměna kaolinitu na metakaolinit probíhá kvantitativně při cca 500 °C, jeho další přeměna na spinelovou fázi $\text{Al}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ při cca 950 °C však proběhne za souběžného vzniku amorfní fáze. Do asi 1000 °C, pak velice mírně spinelová fáze přibývá, při dále se zvyšující teplotě však nastává její silný pokles, až při 1200 °C zcela vymizí. To je ovšem doprovázeno změnami fázového složení, kdy vzniká postupně cristobalit a mullit, ne však v množství odpovídajícímu úbytku spinelové fáze, protože současně dochází ke vzrůstu amorfní fáze. Množství mullitu s narůstající teplotou stále výrazně přibývá. Za přítomnosti příměsí, jako jsou další jílové minerály (illit, montmorillonit, chlorit) či akcesorických nečistot (slída, živce), se amorfní fáze tvoří již při 800–900 °C, dříve vzniká mullit, ale ne však o tolik jako u kaolinitu. [4]

Jíl a reaktivní oxid hlinitý jsou výchozími materiály pro stechiometrický mullit připravený reakčním slinováním při 1600 °C /3 h. Oxid hořečnatý a boehmit se přidávají jako slinovací pomocné prostředky ke zlepšení hustoty a snížení teploty slinování. Jíl a reaktivní oxid hlinitý zcela reagují při 1600 °C a vytvoří mulitovou fázi. Krystaly mulitu jsou ve tvaru jehliček s obdélníkovými plochami. [12]

Požadavky a zařazení žárovzdorných jílu jsou definovány normou ČSN 72 1300 - Pálené žárovzdorné jílové suroviny. Podle této normy a navazujících materiálových listů se žárovzdorné jílové suroviny hodnotí na základě obsahu Al_2O_3 (od 24 % až nad 41 % ve vyžíhaném stavu), žárovzdornosti (od 158 až nad 175), obsahu Fe_2O_3 (pod 1,7 % pro nejkvalitnější, ale i nad 3,5 % při podřadnějších druzích), podle teploty slinutí (pod 1250 až nad 1410 °C), vaznosti a zrnitosti. [2]

Studie výroby mullitu z přírodních surovin

Gaida Sedmale a kolektiv [8] připravili mullit z illitického jílu a hydroxidu hlinitého. Pro výrobu byly použity různé hmotnostní frakce illitického jílu a hydroxidu hlinitého, které byli následně vypáleny při různých teplotách v rozmezí od 1200 °C

do 1500 °C. Pomocí analýzy XRD bylo stanoveno, že fáze mullitu, křemene a korundu byly přítomny při teplotě 1100 °C. S nárůstem teploty slinování rostl také podíl mullitové fáze.

Abdulgula Ali Albhilil a kolektiv [8] připravili kordierit-mullit, kde byly jako výchozí suroviny použity přírodní kaolin, křemen a magnezit. Směs byla sintrována při teplotách od 1250 °C do 1500 °C. Analýzou XRD bylo zjištěno, že s nárůstem teploty se kordieritová fáze zvýšila, zatímco křemen byl převeden na cristobalit. Mullitová fáze byla pozorována při teplotě 1250 °C.

V. Viswabaskaran a kolektiv [8] připravili mullit pomocí tří různých druhů jílu s různým obsahem Al_2O_3 . Jako zdroj oxidu hlinitého byl použit reaktivní oxid hlinitý, gibsit a boehmit. Jíl byl kalcinován při teplotě 1400 °C a následně smíchán s různými zdroji oxidu hlinitého. Tato směs se slinovala při teplotě 1600 °C.

Ibham Ganesh a kolektiv [8] připravili mullit ze sillimanitu a hydroxidu hlinitého. Mullitové agregáty byly připraveny jak jednostupňovým, tak dvoustupňovým výpalem. Při dvoustupňovém výpalu bylo pozorováno, že mullitové agregáty obsahují vysoký podíl mullitu. U jednostupňového výpalu bylo rozpoznáno, že k procesu mullitizace a zhutnění dochází současně.

3.1.2 Syntetické suroviny pro výrobu mullitových ostřív

Zpracování mullitu ze syntetických materiálů zahrnuje různé způsoby zpracování jako metoda sol-gel, metoda srážení, metoda hydrolýzy, rozprašovací pyrolýza a metoda chemické degradace par. Ve všech těchto způsobech se chemicky zpracovává čistá surovina, sůl, alkoxidy nebo koloidní roztok suspenze velmi malých pevných částic. Všechny tyto suroviny jsou čisté a jsou míchány na molekulární úrovni. Předpokládá se, že tyto syntetické suroviny budou produkovat jednofázový mullit při relativně nízkých teplotách zpracování. Příkladem syntetických surovin jsou dusičnan hlinitý, chlorid hlinitý, TEOS-tetraethylortosilikát a hydroxid amonný. [8]

TEOS-tetraethylortosilikát

V tradičním keramickém zpracování práškových směsí se stupněm míchání reakčních složek o velikosti mikrometrů, dochází k tvorbě mullitu difúzně omezenou reakcí, která zahrnuje teplotu nad 1700 °C pro dokončení mullitizace. Metoda sol-gel se tak stala výhodnou pro přípravu mullitu, protože může poskytnout homogenitu

míchání na molekulární úrovni. Pro výrobu mullitových prášků metodou sol-gel může být použito prekurzorů tetraethylortokřemičitanu (TEOS) a alkoxidu hlinitého chemicky modifikovaného ethylacetoacetátem. Podmínky hydrolýzy mají velmi patrný vliv na fázový vývoj a mikrostrukturu výsledných xerogelů. Podle poměru hydrolýzy a katalýzových podmínek, je tetragonální mullit po ostrém nárustu teplot detekován kolem teploty 1000 °C. Optimalizace tepelného ošetřování umožňuje dosažení dobře krystalizovaných mullitových ostřiv s hustotou vyšší než 90 % teoretické hodnoty po slinování při 1200 °C po dobu 4 hodin. [14]

Dusičnan hlinitý

Mullitový prekurzor byl připraven z míchání srážecího oxidu křemičitého s roztokem nanohydrátu dusičnanu hlinitého ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) metodou sol-gel, aby se získal kompozitní prášek. Mullitová ostřiva v submikronové velikosti byla úspěšně syntetizována za relativně nízké teploty použitím sráženého oxidu křemičitého a nonahydrátu dusičnanu hlinitého metodou sol-gel. Využití srážených částic oxidu křemičitého spojených s roztokem dusičnanu hlinitého se ukázalo jako velmi účinné při přípravě procesu mullitizace zahájeného při 1200 °C a mullitová fáze byla zcela vytvořena při 1250 °C. Příprava prekurzoru potažením vysrážených částic oxidu křemičitého hydroxidem hlinitým má významný vliv na výsledný mullitový tvar částic a vzniklé mullitové fáze. [15]

Pro přípravu aluminosilikátových koloidů a chemicky homogenního mullitového prekurzorového gelu je popsán jednoduchý vodný proces. Vychází-li se z roztoku dusičnanu hlinitého a kyseliny křemičité, hliník se pomalu hydrolyzuje při teplotě 80–100 °C generováním amoniaku. Rychle se vyrobí silikagel katalytickým účinkem močoviny, základního generátoru. Tento gel se pomalu štěpí částečně hydrolyzovanými hliníkovými sloučeninami, které porušují vazby Si-O-Si a propojují se s gelem Si-O-Al vazbami. Postupně se získá čirý koloidní roztok, kde atomy křemíku jsou v jediném prostředí a mohou být spojeny se třemi hexagonizovanými atomy hliníku a hydroxylovou skupinou s odkazem na přírodní imogolit. Když je hydrolýza hliníku téměř kompletní, tyto částice vytvoří síť a získá se konečný gelový prekurzor mullitu. Tento gel je chemicky velmi homogenní akrytalizuje na mullit při teplotě 980 °C. [16]

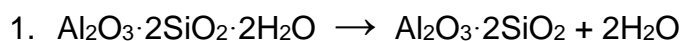
Technický oxid hlinitý

Syntetické mullitické ostřívo s asi 72 % Al_2O_3 se vyrábí ze směsi mletého technického oxidu hlinitého a kaolinitických substancí (plavených kaolínů nebo žárovzdorných jíílů). Suroviny se míchají za sucha v poměru odpovídajícímu požadovanému obsahu Al_2O_3 ve výrobku. Směs se obvykle navlhčuje do konzistence plastické hmoty, která se tahá na vakuovém pásmovém lise. Odřezávané polovýrobky se suší a vypalují podle obsahu Al_2O_3 na 1600–1700 °C. Při výpalu vzniká nejdříve primární mullit z kaolinitické substance. Oxid křemičitý, uvolněný při vzniku primárního mullitu, reaguje při 1200–1500 °C s oxidem hlinitým za vzniku sekundárního mullitu. Při 1400–1700 °C nastává růst krystalů mullitu a slinování. Míra přeměny na mullit závisí na obsahu Al_2O_3 , jemnosti vstupních složek, dokonalosti jejich homogenizace a od podmínek výpalu. [2]

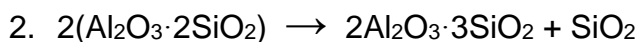
3.2 Výpal mullitových ostřív

Výpal je jedním z nejdůležitějších pochodů při zpracování lupku, kdy z jílovce vzniká lupek pálený – ostřívo, tedy tvrdá a odolná surovina s význačnými fyzikálními a chemickými vlastnostmi, vhodná pro výrobu žárovzdorného zboží [17]. Výchozí suroviny pro výrobu syntetického mullitu jsou převážně komerční oxid hlinitý, čistý žárovzdorný jííl nebo kaolin. Po natěžení suroviny se nejprve musí podrtit na požadovanou velikost, která ovlivňuje výběr vypalovacího zařízení. Při výrobě mullitů slinováním se briketa vypaluje v tunelových nebo rotačních pecích. Teplota slinování se pohybuje mezi 1700–1800 °C podle typu pece. Tavený mullit se obvykle vyrábí v elektrických obloukových pecích. Suroviny jsou obvykle ve formě směsi komerčního oxidu hlinitého, bauxitu a křemičitého písku. Směs se vypaluje ve formě briket nebo v práškové podobě. Teplota tavení se pohybuje od 1900 do 2000 °C. Vlastnosti jako jsou vysoká čistota, zdánlivá hustota a otevřená porozita mají mullity vyrobené tavením lepší, než mullity vyrobené slinováním. Z důvodu vysokých nákladů na tavení je tento proces používán pouze v omezené míře. Pro výrobu mullitových ostřív se používají tunelové, rotační, šachtové a elektrické obloukové pece. Teplota výpalu je ovlivněna typem pece, ale také požadovanou kvalitou výsledného ostřiva. [18]

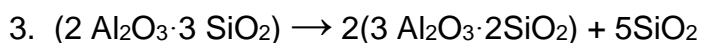
Přeměna jílu kaolinitického typu:



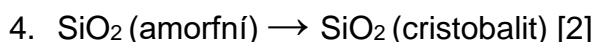
Při teplotě 500–600 °C dochází k přeměně kaolinitu dehydratací na metakaolinit



Při teplotě 925–1050 °C dochází ke krystalizaci Al-spinelové fáze z metakaolinitu

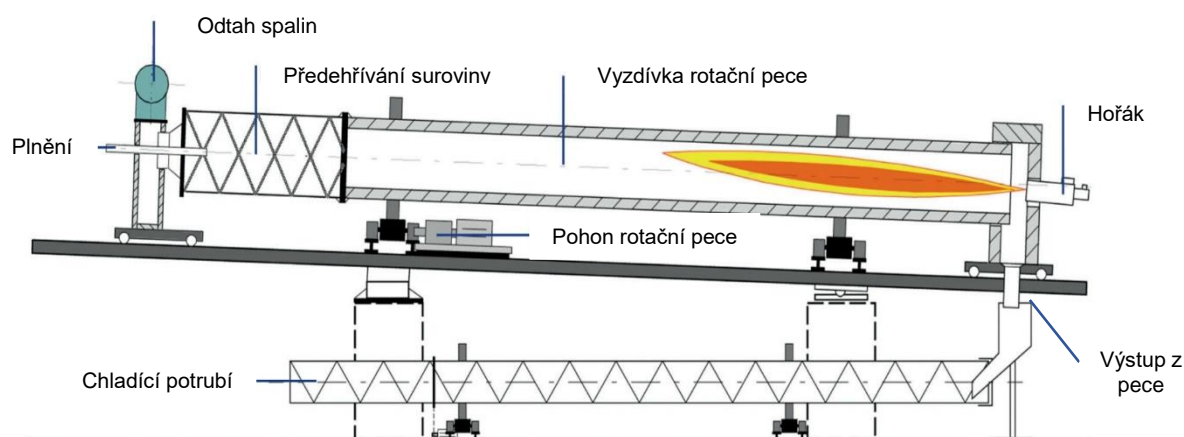


Při teplotě nad 1050 °C dochází k tvorbě mullitu a cristobalitu



3.2.1 Výpal v rotační peci

Rotační pece mají velké výhody pro nepřetržité pálení lupku. Vlastní rotační pec tvoří železný plášť ze silného kovového plechu, opatřený vyzdívkou. Pec se otáčí kolem své vlastní osy, a je uložena na kotoučích. Pec má malý sklon, obvykle 4°, takže surovina se při otáčení pozvolna posunuje pecním prostorem. Ke spodnímu konci pece přiléhá hlavice opatřená hořákem, kterou je možno od pece odtáhnout. Délka pece pro lupek bývá 77 m, průměr až 3,4 m. Některé typy rotačních pecí mají rozšířenou kalcinační zónu, kde se vypalovaná surovina podrží. Pece pro pálení lupku se vytápějí generátorovým plynem, případně naftou, podle povahy vypálené suroviny. Pohyb suroviny je protiproudý. Vypálená surovina se chladí buď v planetově uspořádaných chladičích anebo se může chladit v roštovém chladiči, kde se žhavou surovinou prosává vzduch, nebo v bubnových chladičích. Vhodná zrnitost lupku pro výpal v rotační peci se pohybuje v rozmezí 60–100 mm. Materiál je do pece dávkován v přední části pece a postupně putuje přes přehřívací část, kalcinační část, vypalovací část až po chladičí část. [17]



Obr. 5 Schéma rotační pece [19]

Zkušenosti s výpalem drobného lupku v rotační peci

Pokus byl prováděn v rotační peci typu Smith délky 45,6 m a průměru 2,1 m. Pec byla opatřena magnezitovou vyzdívkou. Průchod lupku pecí trval přibližně 2 hodiny. V peci byla udržovaná v místě maximálního žáru teplota 1300 °C. Teplota kouřových plynů odcházejících z rotační pece byla 500, max. 600 °C. Podrobnou prohlídkou vypáleného materiálu bylo zjištěno, že se lupek vypálil rovnoměrně, téměř do slinutí. Velmi překvapivé byli výsledky nasákavosti jednotlivých kousků lupku, které v průměru vykazovali 1,5 %. Další fyzikální a keramicko-technologické znaky vypálené suroviny byly příznivé. Zkouška prokázala, že rotační pec uvedené délky je vhodným zařízením pro výpal drobného lupku o zrnitosti 0-60 mm. [17]

3.2.2 Výpal v šachtové peci

Velkých šachtových pecích bylo použito pro pálení lupku až v roce 1949. Šachtové pece jsou charakterizovány svislým, obvykle protaženým pecním prostorem oválného, elipsovitého nebo čtvercového průřezu. Plnicím otvorem se do pece vpravuje zásyp. Vypálený materiál se vyklizuje z pecního prostoru otvory uzavřenými zespodu chladnoucím zásypem nebo uzávěrem. Vzduch se přivádí obvykle vyklizovacími otvory. V šachtových pecích se lupek vypaluje buď tak, že se smísí v určitém poměru s vhodným palivem, nebo se vypaluje pomocí zplodin z hoření ze zvláštního topeniště, jako je tomu u plamenných šachtových pecích. U plynových šachtových pecí se přivádí do pecního prostoru generátorový nebo kychtový plyn hořáky rozloženými po obvodu pece. Vsázka,

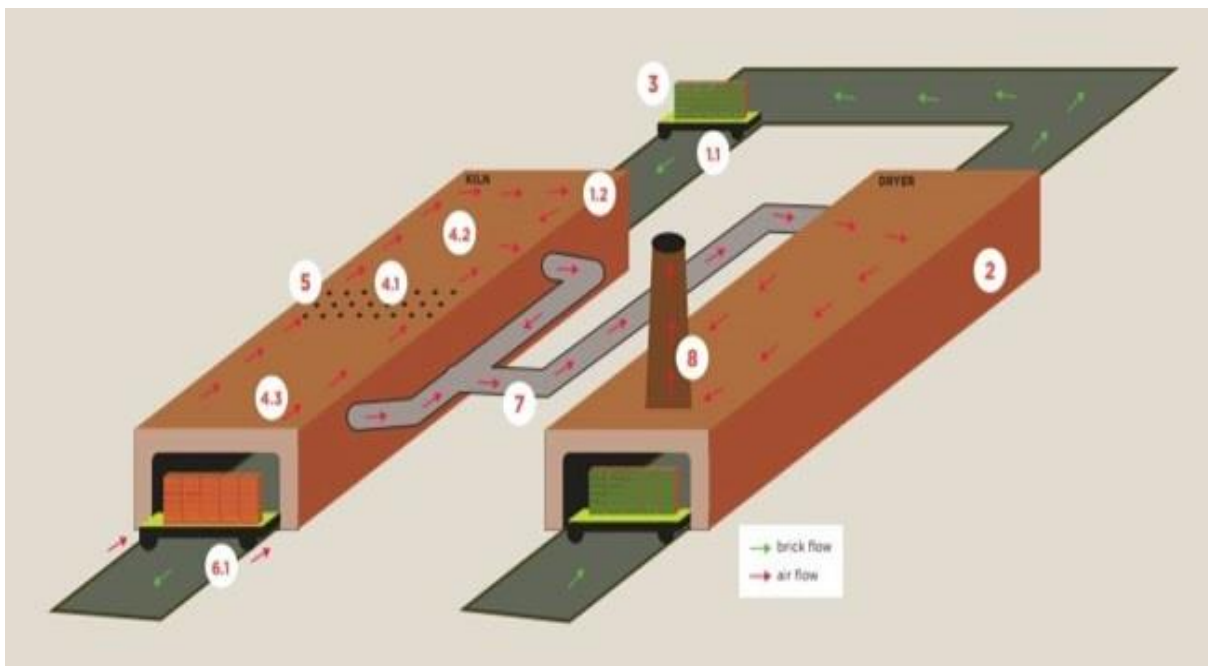
vpravená do horní části pecního prostoru se nejprve předsušuje, v nižších polohách předpaluje, pak vypaluje a po sléze se ochlazuje protiproudě nasávaným vzduchem, který se na chladnoucí surovině předeheřívá. Zesílení tahu se dosahuje vybudováním komínu u pece, nebo se používá odsávacích ventilátorů, umístěných nad pecí. Základní podmínkou dosažení rovnoměrného výpalu je rovnoměrná zrnitost zásypu. Při nesterjné velkých kusech neproudí kouřové plyny stejnoměrně celým průřezem. Další podmínkou rovnoměrného výpalu je řádné doplňování pece až po horní okraj a rovnoměrný periodický, nebo plynulý pokles suroviny. [17]

Zkušenoiti s výpalem drobného lupku v šachtové peci

Při těžbě lupků odpadá značné množství drobné suroviny, kterou není možno vypálit spolu s kusovým lupkem. Vytěžený surový lupek se musí před zavezením do šachtové pece upravovat drcením a zbavovat drobného podílu proséváním, aby byla zajištěna průdyšnost vsázky, nedocházelo k tvorbě pecních nálepků, a tím k ucpávání pece. Se stoupající těžbou lupků se zvětšuje i problém drobného lupku, který je potřeba v případě, že závod nemá k dispozici vhodné zařízení pro jeho úpravu a výpal, haldovat. Řešením tohoto problému by mohla být briketace. V roce 1951 byly provedlo výzkumné pracoviště keramických surovin briketovací zkoušky. Briketovacími pokusy bylo prokázáno, že briketování lupku zrnitosti 0-8 mm je možné bez přídavku pojiva již za tlaku 50 MPa. Takto vylisované brikety vykazovaly pevnost v tlaku 3 MPa a pevnost v lomu 4,5 MPa, snášely dobře manipulaci, sušení a výpal v šachtových pecích. Válcový briketovací lis se skládá z bubnového podavače a dvou párů válců průměru 600 mm a šířky 220 mm. Lis má výkon 20 tun za hodinu. Žárovzdornost a chemické složení je stejné jako u kusového lupku. [17]

3.2.3 Výpal v tunelové peci

Tunelová pec je kontinuální pec, ve které jsou vypalovány jílové suroviny. Tyto suroviny jsou na vozech převáženy dlouhou vodorovnou částí tunelu. Tunelové pece jsou považovány za nejvyspělejší technologii tvorby cihlářských výrobků. Hlavní výhody tunelové pece jsou schopnost výpalu široké škály jílových materiálů, lepší kontrola nad vypalovacím procesem a vysoká kvalita výsledných produktů. Technologie tunelových pecí byla vyvinuta v polovině 19. století v Německu. [20]



Obr. 6 Schéma výpalu v tunelové peci [20]

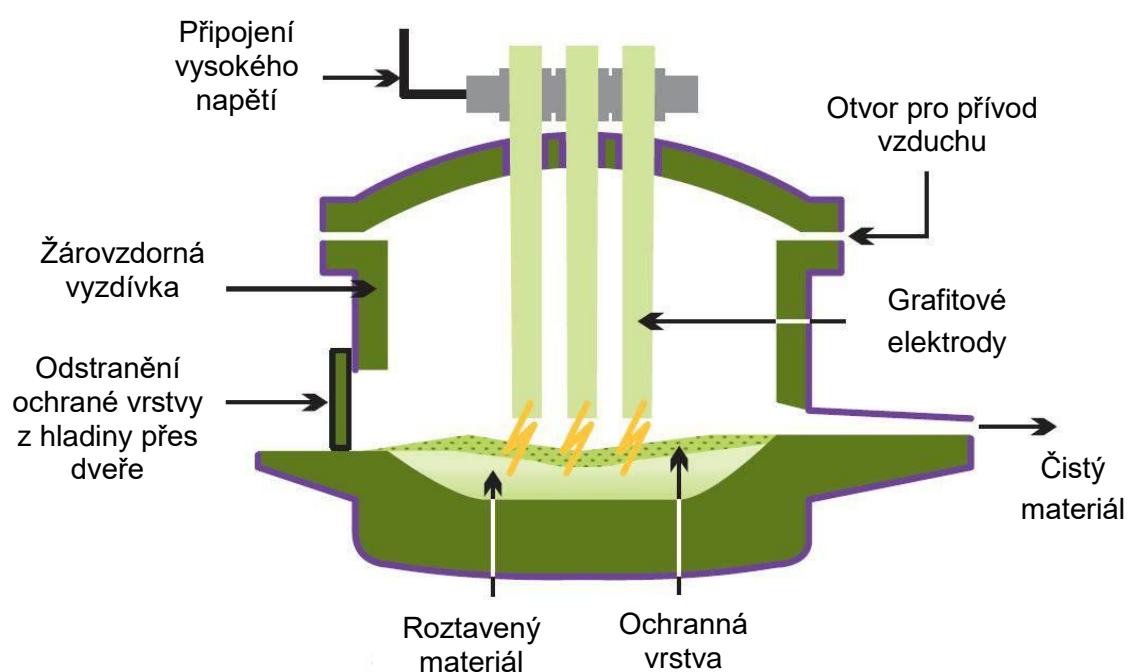
Legenda Obr. 6:

- 1.1 Pohyb materiálu na vozech směrem do tunelové pece
- 1.2 Vypálení materiálu probíhá ve střední části tunelu. Délka tunelu pece se pohybuje od 60 m do 150 m.
2. Výrobky jsou obecně vyráběny smícháním práškového paliva s jílem. Poté putují na vozech do sušárny. Pro sušení se využívá kouřových plynů odtažených z pece
3. Materiál uložený na vozech se zatláčí do pece. Vozy se pohybují uvnitř pece přerušovaně ve stanovených časových intervalech. Doba vypalovacího cyklu se pohybuje v rozmezí 30 až 72 hodin.
4. Tři fáze tunelové pece
 - 4.1 Vypalovací oblast
 - 4.2 Předehřívací oblast (předehřívání pomocí horkých spalin přivedených z oblasti výpalu)
 - 4.3 Chladicí oblast
5. Palivo je přiváděno do vypalovací oblasti prostřednictvím otvorů umístěných ve střeše pece. Teplota je udržována na 900-1050 °C.
- 6.1 Přívod studeného vzduchu k ochlazení vypáleného materiálu
7. Horké kouřové plyny jsou dodávány do sušárny, kde jsou využity k sušení
8. Spaliny jsou ze sušárny odváděny prostřednictvím komínu [20]

3.2.4 Výpal v elektrické obloukové peci

Minerály zpracované technologií elektrických obloukových pecí poskytují optimální čistotu, poréznost a velikost krystalů. Jednoduše řečeno, elektrická oblouková pec je nádoba, která využívá elektřinu k tavení minerálů nebo jiných materiálů. Proces začíná, když se suché materiály naváží a smíchají dohromady, a poté se rovnoměrně rozdělují do pece prostřednictvím dávkovacích otvorů. Energie je dodávána do pece transformátorem a grafitovými elektrodami. Elektrody jsou spuštěny do pece, dotýkají se materiálů, a mezi elektrodami je vytvořen elektrický oblouk. Elektrickým obloukem dochází k roztavení materiálu, což vede ke vzniku kapalně lázně. Teploty v elektrické obloukové peci mohou být poměrně vysoké, pohybují se okolo 1800–2500 °C v závislosti na teplotě tání materiálů, které jsou tavené. Aby se zabránilo spálení, je ocelová nádoba vybavena systémem chlazení vodou, který tekutý materiál zchladí za vzniku ochranné vrstvy, takzvané „lebky“. Takto vzniklá vrstva působí jako bariéra mezi roztavenou kapalinou a ocelovým pláštěm. Jakmile se v roztaveném materiálu dosáhne požadovaného chemického složení, naleje se do ingotových forem a přesune se do chladicí oblasti na dobu 24 hodin. Chlazený ingot roztaveného materiálu může být v rozmezí 4 až 12 tun v závislosti na velikosti pece a formy. Poté musí být rozdrcen a namlet na požadovanou velikost. Proces začíná, když je ingot vykládán na ocelovou podlahu. Elektromagnet se používá k vyzvednutí ocelové koule, která je opakovaně přetažena na ingot a rozbíjí jej na menší kousky. Když jsou tyto kusy dostatečně malé, jsou posílány řadou drtičů a sít, které je nakonec třídí podle velikosti na velké, střední a jemné. Materiály, které neodpovídají požadavkům, mohou být znovu odeslány do procesu, což eliminuje vznik odpadu. Prakticky lze každý oxidový materiál zpracovat v elektrické obloukové peci, protože se materiály roztaví a skutečně dosáhnou kapalného stavu, kdy konečným výsledkem je téměř dokonalá tavenina. Při výrobě mullitu, se oxid hlinitý a oxid křemičitý umístí do elektrické obloukové pece a elektrody začnou produkovat elektrický oblouk. Elektrický oblouk ohřeje tyto dva materiály a dohromady je roztaví. Po vylití z pece se směs chladí uvnitř ingotové formy jako hlinitokřemičitá sloučenina, čímž se vytvoří mullitová struktura. Konečným produktem je téměř sto procentní přeměna oxidu hlinitého a oxidu křemičitého na mullit.

Tavené materiály mají více výhod než ty, které jsou produkovány jiným procesy, jako je například slinování. Předtím, než proces slinování může začít, musí být vstupní suroviny upravovány. Elektrická oblouková pec nevyžaduje přesné a upravené vstupní suroviny, čímž šetří čas i energii – a výsledné náklady. Tavené materiály dosahují nízké pórovitosti, protože se při procesu tavení vyskytují v kapalném stavu. Dalšími výhodami technologie elektrických obloukových pecí jsou čistota zpracovaných materiálů, velikost krystalů což může mít významný dopad na konečný materiál, nízká tepelná vodivost. [21]



Obr. 7 Schéma elektrické obloukové pece [22]

4 MULLITOVA OSTŘIVA DOSTUPNÁ NA TRHU

4.1 Nabaltec

Společnost Nabaltec patří mezi světové lídry s mnoha oceněními. Ve společnosti se vyrábějí funkční plniva pro průmysl plastů a vysoce kvalitní suroviny pro technickou keramiku.

Mezi jejich produkty patří:

- APYRAL – Hydroxid hlinitý s velmi vysokou chemickou čistotou alespoň 99,5 %
- NABALOX – Speciální oxid hlinitý pro aplikaci v žárovzdorném průmyslu a také leštícím průmyslu
- GRANALOX – Keramické hmoty připravené pro suché lisování
- SYMULOX – Sintrovaný mullit

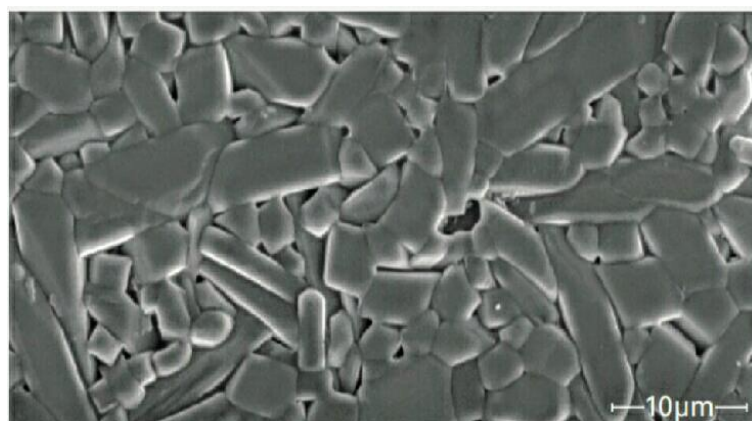
4.1.1 SIMULOX M 72

Syntetický sintrovaný mullit je vyráběn společností Nabaltec již téměř 40 let pod názvem SYMULOX M72 a je široce používán jako vysoce kvalitní surovina především v oblasti žáruvzdorného průmyslu. Označení M72 značí mullit s obsahem 72% Al_2O_3 . Homogenní fáze složky SYMULOX M72 s velmi nízkým obsahem nečistot poskytuje významnou výhodu oproti přirozeně se vyskytujícím hlinitokřemičitanům. Výrobky ze sintrovaných mullitů SYMULOX M72 se také vyznačují velmi dobrou chemickou odolností a vysokou odolností proti ohni. Mikrokrytalický mullit má poměrně vysokou pevnost s relativně nízkou tepelnou roztažností, což má za následek vynikající odolnost proti tepelnému šoku. Použití syntetického sintrovaného mullitu M72 je při teplotách do 1700 °C i v oxidační atmosféře. Trvale vysoká kvalita mullitu je zaručena pečlivým výběrem surovin, ze kterých je vyráběn. Měrná hmotnost mullitu SYMULOX M 72 činí $3130 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$, sypaná hmotnost $2800 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$ a otevřená pórovitost je 1,5 %. [23]

Tab. 3 Chemické a mineralogické složení mullitického ostříva SYMULOX M 72 [23]

Oxidy	Obsah [%]
Al ₂ O ₃	72,00
SiO ₂	26,00
Fe ₂ O ₃	0,30
TiO ₂	0,20
CaO	0,05
MgO	0,10
Na ₂ O	0,20
K ₂ O	0,60

Minerál	Obsah [%]
Mullit	90-95
Skelná fáze	5-10
Korund	~ 1



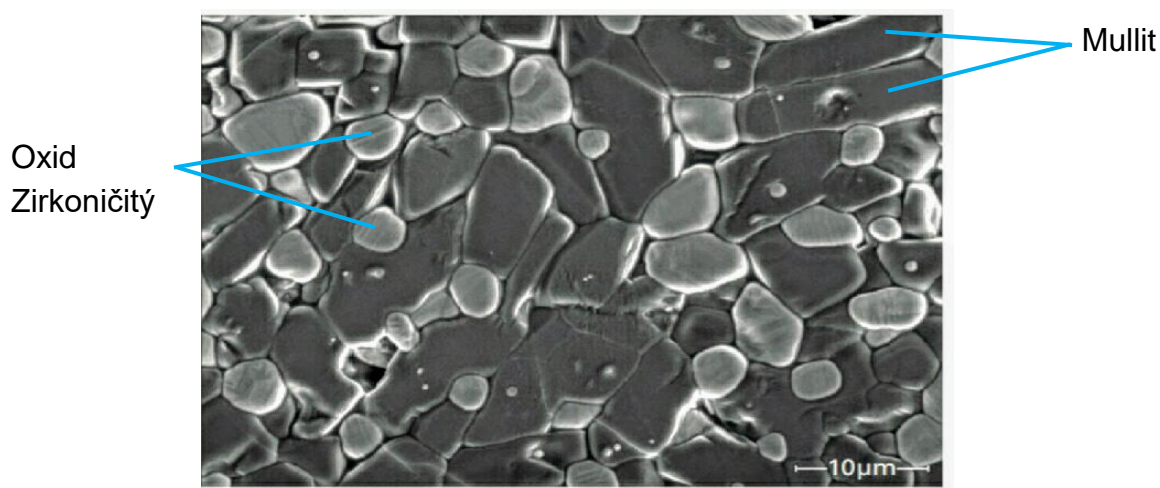
Obr. 8 Krystaly mullitu SYMULOX M 72 [23]

4.1.2 SYMULOX Z 72

Jedná se o zcela nový typ zirkonového mullitu. Jednou z nejlepších vlastností nového sintrovaného zirkonového mullitu SYMULOX Z 72 je kombinace velmi nízkých nečistot a homogenní struktury. Velikost krystalů slinutého mullitu je na rozdíl od varianty tavených mullitů, maximálně 50 mikrometrů. Matrice SYMULOX Z 72 je tvořena stechiometrickým slinutým mullitem M 72, s mikrokrytalickým oxidem zirkoničitým vloženým do meziprostoru podlouhlých krystalů mullitu. Vlivem reakce v pevné fázi vzniká jedinečná mikrostruktura. SYMULOX Z 72 má vynikající odolnost proti vysokým teplotám a teplotním šokům, stejně jako vynikající chemickou a mechanickou odolnost. [23]

Tab. 4 Chemické a mineralogické složení mullitického ostríva SYMULOX Z 72 [23]

Oxidy	Obsah [%]	Minerál	Obsah [%]
Al ₂ O ₃	45,00	Mullit	60-65
SiO ₂	19,00	Skelná fáze	0,5
ZrO ₂	35,00	Korund	~ 1
Fe ₂ O ₃	0,10	Baddeleyit (ZrO ₂)	35
TiO ₂	0,10		
CaO	0,05		
MgO	0,05		
Na ₂ O	0,20		
K ₂ O	0,10		



Obr. 9 Krystaly mullitu a oxidu zirkoničitého SIMULOX Z 72 [23]

4.2 Kyanite Mining Corporation

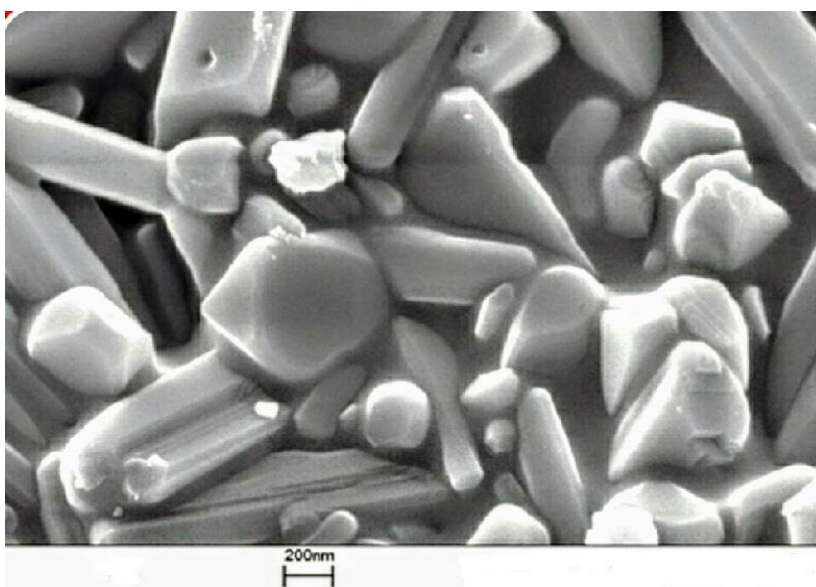
Kyanit Mining Corporation je největší světový výrobce průmyslových minerálů kyanitu a mullitu. Jejich výrobky nacházejí použití v oblasti žárovzdorných materiálů, keramiky, lití, pecí, sléváren a dalších mnoho vysokoteplotních aplikací. [24]

4.2.1 Virginia mullite

Virginia mullit je vyráběn kalcinací kyanitu v rotační peci při teplotě 1450 °C. Virginia mullit obsahuje asi 80 % mullitu, 11 % jemně dispergovaného amorfního oxidu křemičitého, 3 až 6 % křemene a asi 2 % cristobalitu. Mullit vyráběný společností Kyanite Mining Corporation vyrábí mullit čistější než většina sintrovaných mullitů a je velmi objemově stabilní. [24]

Tab. 5 Chemické a mineralogické složení mullitického ostřiva Virginia mullite [24]

Oxidy	Obsah [%]	Minerál	Obsah [%]
Al ₂ O ₃	58,00 (55,00 min)	Mullit	79-85
SiO ₂	40,2	Skelná fáze	8-12
Fe ₂ O ₃	0,50 (0,75 max)	Křemen	4-8
TiO ₂	1,1	Crystobalit	<1
CaO	<0,04		
MgO	<0,03		
Na ₂ O	<0,04		
K ₂ O	<0,07		
P ₂ O ₅	<0,15		



Obr. 10 Krystaly mullitu Virginia mullite [24]

4.3 Vulcan Refractories

Společnost Vulcan Refractories vyrábí široké množství materiálů s obsahem Al₂O₃ v rozmezí 50–99,5 %. Tyto materiály mají dobrou pevnost při působení tepla, odolnost proti chemickému napadení, odolnost proti teplotním šokům a jsou schopné odolávat teplotám do 1750 °C. K dispozici jsou jak lisované, tak lité materiály.

4.3.1 Vulcasil H

Jedná se o tavený mullit s vysokou čistotou, vyznačující se dobrou odolností proti teplotním šokům a chemicky agresivnímu prostředí. Skupina ostřiv HRP obsahuje 79 % Al₂O₃ a 21 % SiO₂. Tyto ostřiva mají zdánlivou pórovitost 20 %,

tepelnou vodivost při 1200 °C je $2,3 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ a maximální provozní teplota činí 1750 °C. [25]

Tab. 6 Chemické složení mullitického ostřiva Vulcasil H [25]

Oxidy	Obsah [%]
Al ₂ O ₃	79
SiO ₂	21
Ostatní	<0,5

4.4 Henan Cunse Refractory – M 47

Čínská společnost Henan Cunse Refractory sídlící v městě Dengfeng nabízí širokou škálu materiálů a výrobků nacházejících uplatnění nejen v žárovzdorném průmyslu. Mullitická ostřiva se značí písmenem M, číslo za písmenem značí průměrný obsah Al₂O₃. Společnost Cunse nabízí také mullitická ostřiva s nižším obsahem Fe₂O₃, jejichž značení je písmeny DM, číslo opět udává průměrné množství Al₂O₃. [26]

Tab. 7 Chemické složení mullitických ostřiv společnosti Henan Cunse Refractory [26]

Položka	Obsah Al ₂ O ₃ [%]	Obsah Fe ₂ O ₃ [%]	K ₂ O + Na ₂ O [%]	Obsah mullitu [%]
M47	45-49	≤1	≤0,3	55-65
M60	58-62	≤1,3	≤0,3	70-80
M70	68-72	≤1,5	≤0,3	85-90
DM45	43-47	≤0,4	≤0,3	50-60
DM60	58-62	≤0,5	≤0,3	70-80
DM70	68-72	≤0,6	≤0,3	85-90

Tab. 8 Vlastnoti mullitických ostřiv společnosti Henan Cunse Refractory [26]

Položka	Objemová hmotnost [kg·m ⁻³]	Zdánlivá pórovitost [%]	Žárovzdornost [°C]
M47	≥2,6	≤3	≥1780
M60	≥2,7	≤3	≥1800
M70	≥2,8	≤2	≥1800
DM45	≥2,6	≤3	≥1780
DM60	≥2,66	≤3	≥1800
DM70	≥2,7	≤3	≥1800

4.5 IMERYS Refractory Minerals – MULCOA

Imerys Refractory Minerals je předním světovým výrobcem kalcinovaných výrobků pro žárovzdorný průmysl. Ostřiva Mulcoa jsou vyráběna z ložisek rudy nejvyšší čistoty. Mulcoa mají velký obsah mullitu a jednotnost výrobku vytváří žárovzdorný agregát, který splňuje požadavky moderního žárovzdorného průmyslu. [27]

Tab. 9 Chemické složení mullitických ostřiv Mulcoa společnosti IMERYS Refractory Minerals [27]

Oxidy	Obsah [%]		
	Mulcoa 47	Mulcoa 60	Mulcoa 70
Al ₂ O ₃	46,80	58,60	68,80
SiO ₂	50,00	37,80	26,80
Fe ₂ O ₃	0,95	1,13	2,82
TiO ₂	1,89	2,21	1,22
CaO	0,04	0,06	0,06
MgO	0,08	0,07	0,07
Na ₂ O	0,09	0,07	0,07
K ₂ O	0,09	0,04	0,05
P ₂ O ₅	0,09	0,10	0,11

Tab 10. Mineralogické složení mullitických ostřiv Mulcoa společnosti IMERYS Refractory Minerals [27]

Minerál	Obsah [%]		
	Mulcoa 47	Mulcoa 60	Mulcoa 70
Mullit	65	77	87
Skelná fáze	20	23	13
Cristobalit	15	-	-

5 APLIKACE MULLITOVÝCH OSTŘIV V ŽÁROVZDORNÉM PRŮMYSLU

Mullitové žáromateriály vykazují vysokou rozměrovou stálost v žáru. Z oblasti hlitokřemičitých žáromateriálů při teplotách nad 1400 °C mají nejvyšší pevnosti v ohybu a minimální tečení v žáru (při 1500 °C, 0–25 hodin – tečení do - 0,3%). Zdaleka největší využití mullitových ostřiv ve výrobě je v žárovzdorných materiálech. Používá se především při výrobě malt, tmelů, mullitových tvarovek, pálících pomůcek a žárobetonů. [28]

Mullitové žárovzdorné malty a tmely

Jsou definovány, jako materiály používané při vyzdívání tepelných zařízení, ke spojování jednotlivých žárovzdorných tvárníc do kompletní vyzdívky. Při použití musí splňovat především funkci dokonalého a stabilního spojovacího článku mezi jednotlivými prvky vyzdívky odolné proti působení okolí (pecních atmosfér, tavenin apod.). Nezanedbatelná je funkce malt pro vyrovnávání nerovností vyzdívek a spárování prasklin a dutin. Pro tyto účely jsou však stále častěji využívány další spojovací materiály souhrnně nazývané žárovzdorné tmely. Jedná se o materiály výrazně jemnější, než obvyklé žárovzdorné malty. Tato vlastnost je předurčuje k odstraňování nevhodných nerovností a poruch zdiva.

Nositelem odolnosti proti vysokým teplotám u žárovzdorné malty je základní plnivo, často nazývané ostřivo. Tato plniva mohou být součástí žárovzdorné malty pouze po úpravě na vhodnou zrnitost. Maltu pak vytvoří ve směsi s určitými minerálními, případně chemickými látkami, které plní funkci pojiva.

Vysocehlinité (mullitové) malty jsou vyráběny z komponent s vysokým obsahem Al_2O_3 . Většinou jsou proto připravovány z čistých jemných látek na bázi mullitu, až po vysoce čistý tabulární oxid hlinitý. Uplatnění nacházejí při spojování tvárníc s obsahem 80-90 % Al_2O_3 . Použití těchto malt umožňuje zhotovení vyzdívek rezistentních proti korozi téměř všech druhů strusek, tekavým alkáliím, případně proti agresivním typům pecních atmosfér. [29]

Mullitové pálicí pomůcky

Dalšími aplikacemi mullitových ostřiv jsou pálicí pomůcky. Pro zvýšení odolností proti náhlým změnám teplot se používá přídavek jiného ostřiva s jinou teplotní roztažností jako je například korund, u kterého vznikají při ochlazení prasklinky díky rozdílné teplotní roztažnosti. Přítomnost prasklin relaxuje napětí a zamezuje další šíření trhlin při náhlé změně teploty u pálicích pomůcek. [28]

Mullitové žárobetony

Žárobetony jako směsi žárovzdorných kameniv a pojiva nebo více pojiv, používané po přídavku vody nebo jiné kapaliny, se zpracovávají litím, vibračním litím, pěchováním nebo dusáním. Teplota použití závisí na druhu použitého kameniva, lze ji zvýšit například použitím kameniva s vysokým obsahem Al_2O_3 . Teplota žárobetonů závisí také na druhu použitého cementu. Pro použití při vyšších

teplotách (až do 1700 °C) se používá jako kamenivo ostřivo s vysokým obsahem hliníku, jako je mullitové ostřivo. Cement je nejvhodnější hlinitanový, lze použít i portlandský cement, ale jeho použitelnost je omezena obsahem Fe_2O_3 na maximálně 1000–1200 °C. Žárovbetony se dodávají v sypkém stavu a jejich zpracování a tvarování se provádí až přímo v agregátu, kde budou použity jako vyzdívka. Zde se také vysuší a k výpalu dochází až při uvedení tepelného agregátu do provozu. [3] [30]

Mullitové žárovzdorné cihly

Mullitové cihly jsou jemným žárovzdorným materiálem se stabilní roztažností, dobrou tepelnou stabilitou, nízkým tečením při vysoké teplotě, schopností odolávat chemickému prostředí a mají tuhou strukturu. V současné době existují dva typy výroby mullitových cihel, a to elektrickým tavením nebo slinováním. Mullitové cihly jsou vysocehlinité žárovzdorné materiály, přičemž mullit je hlavní krystalickou fází. Obvykle se obsah oxidu hlinitého pohybuje v rozmezí 65–75 %. Kromě mullitu obsahují cihly i malé množství skelné fáze, cristobalitu a korundu. Mullitové cihly jsou široce aplikovaným kvalitním žárovzdorným produktem. Mohou být použity jako střecha pece, tělo a spodní část pece, regenerátor skleněných pecí, tunelová pec, keramická slinovací a valečková pec. [31]

Sklářský a ocelářský průmysl jsou dva hlavní trhy využívající žárovzdorné materiály. Ocelářský průmysl je největším uživatelem, kde je důležitá žárovzdornost, vysoká odolnost proti tečení a odolnost proti tepelným šokům. Hlavní použití produktů s vysokým obsahem mullitu je ve vypalovacích pecích. Sklářský průmysl využívá žárovzdorné materiály na bázi mullitu například v blocích hořáků, nebo v horní konstrukci nádrže, v které se sklo taví. Výrobky na bázi mullitu jsou také odolné proti přenosu částic do taveniny skla, což je důležité při výrobě plochého skla, kdy je kontaminace oxidem hlinitým nežádoucí. Keramický průmysl je další z velkých uživatelů mullitových ostřiv. Využívá se zejména pro pecní pálící pomůcky. [32] [28]

Nadstavba sklářské pece

Nadstavba sklářské pece je vystavena vysokým teplotám, chemickým útokům těkavých látek a prachu, které se usazují na stěnách a napadají

žárovzdorné výrobky. Žárovzdorné materiály v této části vyžadují vysokou odolnost proti tepelnému rázu, a odolnost proti korozi a erozi. V této oblasti se používají zirkono-mullitové cihly a mullitové cihly s vysokou hustou, nízkou pórovitostí a dobrou odolností v žáru.

Dno a níže položené stěny sklářských pecí

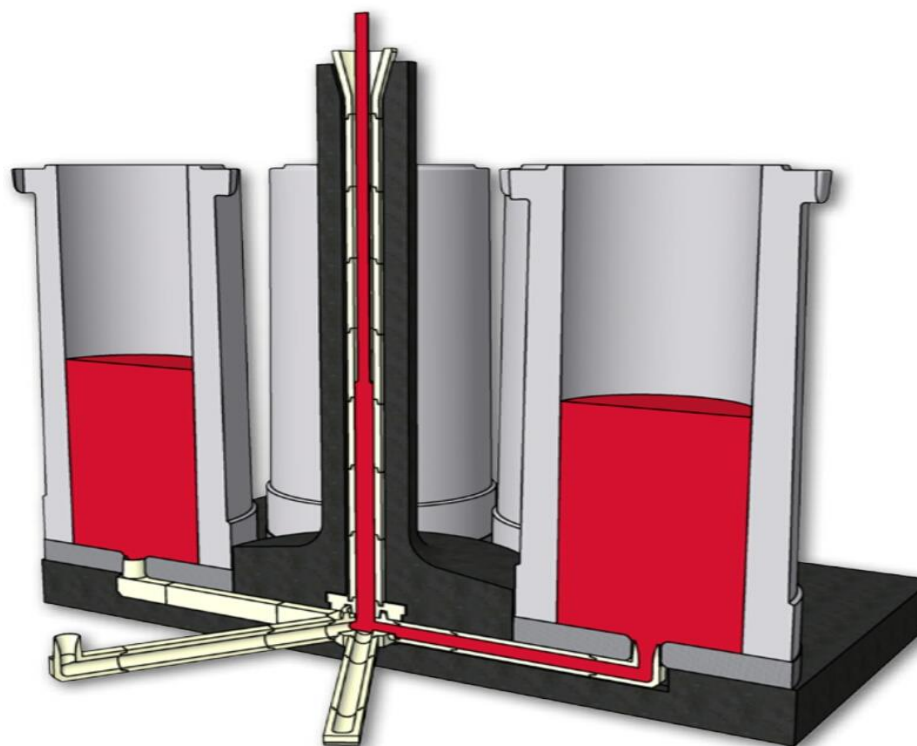
Při kontaktu s taveným sklem, jsou žárovzdorné materiály v těchto oblastech vystaveny vysokým teplotám a chemické korozi skla. Chemické reakce také probíhají mezi žárovzdornými materiály a roztaveným sklem, nebo těkavými složkami. Zirkono-mullitové cihly jsou umístěny na dně nebo v přímém kontaktu s bočními stěnami. Tyto cihly vynikají vysokou žárovzdorností, nízkou reakcí s roztaveným sklem, velmi silnou korozní odolností.

Obkladové cihly pro šachtové pece

Přívod plynu je rozhodně jedna z nejcitlivějších oblastí v redukční šachtě. Žárovzdorný cihlový obklad je zde vystaven extrémním vlivům, zejména u trysek pro přívod plynu. Obložení zdiva musí odolat extrémním změnám teplot a redukčnímu plynu. Pro tuto oblast byly vyvinuty speciální mullitové cihly vyrobené z mullitického ostřiva, které je vyrobené tavením andalusitu nebo korundu. Tyto mullitové cihly poskytují požadovanou odolnost proti opotřebení, změnám teploty, a redukují množství oxidu uhelnatého a vodíku. [33]

Žárovzdorné výrobky pro lití do ingotů

Moderní lití do ingotů v ocelářském průmyslu vyžaduje extrémně vysokou kvalitu žárovzdorných výrobků, pro vytvoření dávkovacího kanálu vedoucího do forem. Vysoce kvalitní žárovzdorné materiály s mullitovou matricí a obsahem volného SiO_2 méně než 2 %, jsou předpokladem pro lití vysoce kvalitní oceli metodou odlévání ingotů. Pro výrobu vysoce kvalitní oceli a pro prodloužení doby lití, se používají žárovzdorné materiály s mullitovou matricí a obsahem volného SiO_2 pod 0,5 %. Tyto žárovzdorné materiály zabraňují roztažení kanálů a včlenění oxidu hlinitého do surové oceli. Spoje provedené systémem pero-drážka eliminují použití malty při pokládce, dokonce i v případě velkého ferostatického tlaku. [33]



Obr. 11 Řez dávkovacího kanálu z mullitických tvarovek [33]

PRAKTICKÁ ČÁST

Praktická část bakalářské práce se zaměřuje na vývoj nového mullitického ostřiva. Toto ostřivo není v současné době v České Republice vyráběno. Cena tohoto ostřiva je vysoká, a dovoz ze zahraničí, kde je mullitické ostřivo k dostání ještě navyšuje náklady. Proto je z ekonomického a technologického hlediska vhodné vyvinout nové mullitické ostřivo, jelikož použití tohoto ostřiva zvyšuje cenu výrobku. V praktické části bakalářské práce se zaměřujeme na vývoj vlastního mullitického ostřiva vyráběného ze surovin dostupných v České Republice.

Praktická část navazuje na vývoj speciálního ostřiva se zvýšeným obsahem Al_2O_3 , který byl zkoumán v minulém roce v bakalářské práci [34] Výroba žárovzdorného ostřiva v šachtových pecích. V této bakalářské práci bylo zjištěno, že je možné vyrábět vysocehlinité ostřivo z jílu, s použitím korekční suroviny bohaté na Al_2O_3 . Dále můžeme z výsledků konstatovat, že mineralogické složení ostřiva můžeme ovlivnit teplotou výpalu. Z výsledků praktické části jsme usoudili, že pro dosažení co nejhutnějšího ostřiva je nejvhodnější lisovací tlak 25 MPa s vlhkostí 7 až 8 %. Posuzované parametry na vypálených vzorcích jsou objemová hmotnost, zdánlivá pórovitost, smrštění výpalem, ztráta žháním a mineralogické složení.

6 METODIKA PRÁCE

Experimentální část bakalářské práce se skládá ze dvou etap, přičemž každá etapa sestává z přípravy směsi, vylisování zkušebních těles, jejich sušení a následně výpalu v laboratorní peci na teploty 1250 °C, 1400 °C a 1550 °C.

ETAPA 1

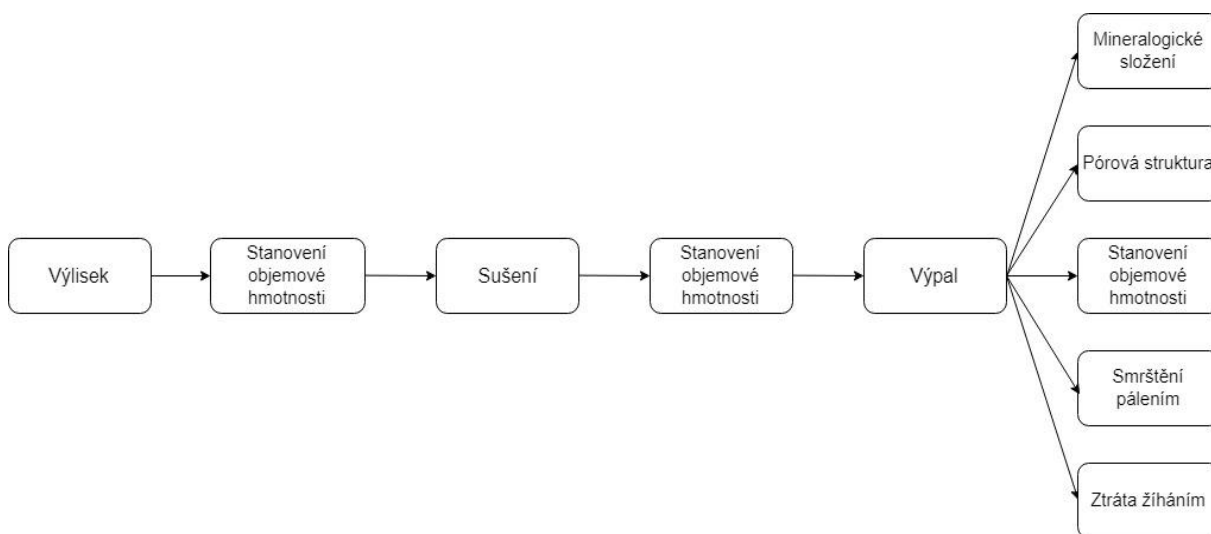
První část se skládá z ověření vlhkosti lisovací směsi při lisovacím tlaku 25 MPa na výsledné vlastnosti ostřiva, které byli navrženy a zhodnoceny v bakalářské práci z minulého roku. Přičemž jako vstupní surovina byl použit jíl W super podsítné čerstvé 0-6 mm. V dalším kroku byla přidána k jílu W super kyselina fosforečná, u které se sledoval vliv kyseliny na výsledné vlastnosti ostřiva. Další směs se skládala z jílu W super s přídavkem 10 % jílu B1. Tato směs byla rozdělena na dvě poloviny, kdy k druhé polovině byla přidána kyselina fosforečná. Všechny směsi byly

zhomogenizovány jak v maltovinářské míchačce, tak v kolovém mísíči. Cílem bylo zjištění účinnosti homogenizace v závislosti na typu použitého mísíče.

ETAPA 2

Druhá část experimentu se skládá z výpočtu a návrhu receptury pro výrobu vysocehlinitého ostřiva. Jako korekční surovina pro zvýšení obsahu Al_2O_3 bylo použito odpadní mullitické ostřivo maďarské firmy MOTIM Electrocorundum Ltd.

V rámci tohoto experimentu byly navrženy čtyři receptury. V první fázi byla vytvořena směs, která měla procentuální zastoupení složek – 80 % jíl W super, 10 % jíl B1 a 10 % MOTIM. K polovině této směsi byla přidána kyselina fosforečná. V druhé fázi byla vytvořena směs, jejíž procentuální zastoupení složek bylo navrženo na 75 % jíl W super, 15 % jíl B1 a 10 % MOTIM. Následně byla k polovině této směsi přidána opět kyselina fosforečná. Celkem byly tedy v této etapě vytvořeny 4 směsi, ze kterých se následně po odležení vytvořila zkušební tělesa. Při vytváření zkušebních těles byl použit lisovací tlak 25 MPa.



Obr. 12 Metodika ověřování vhodnosti receptur

7 EXPERIMENT

7.1 Použité suroviny

Mullitické ostřivo MOTIM

Pro experiment bylo vybráno odpadní mullitické ostřivo MOTIM, které je dodáváno maďarskou firmou MOTIM Electrocorundum Ltd. Mullitické ostřivo

je firmou vyráběno v téměř padesáti různých frakcích. Důvodem použití mullitického ostřiva v experimentu je navýšení obsahu oxidu hlinitého ve výrobní směsi tak, aby výsledné vzorky dosahovali minimální požadované hodnoty obsahu Al_2O_3 , která činí 46–47 %.

Mullit je vyráběn z vysoce čistých surovin tavením v elektrické obloukové peci. Zrno mullitu se vyznačuje šedivou barvou a vysokou chemickou čistotou. Má vynikající odolnost vůči korozi a teplotním šokům. Mullitické ostřivo MOTIM nachází uplatnění při výrobě žárovzdorných materiálů na bázi křemičitanu hlinitého, zejména v ocelářském a sklářském průmyslu. [35]

Tab. 11 Chemické a mineralogické složení mullitu firmy MOTIM Electrocorundum Ltd. [35]

Oxidy	Obsah [%]	Minerál	Obsah [%]
Al_2O_3	73,470	Mullit	93
SiO_2	22,710	Skelná fáze	4
TiO_2	0,014	Korund	3
Fe_2O_3	3,295		
CaO	0,008		
Na_2O	0,080		



Obr. 13 Mullitické ostřivo MOTIM

Jíl B1

Jíl B1 patří do skupiny žáruvzdorných jíků. Jedná se o jíl s vysokým obsahem kaolínu. Vyznačuje se velmi dobrou vazností a slínavostí. Používá se jako vazná

a žárovzdorná složka při výrobě žárovzdorných materiálů vysoké hutnosti a pevnosti.

Chemické složení

Jíl B1 obsahuje minerály kaolinit, illit, slídu (muskovit) a velmi malé množství křemene.

Tab. 12 Chemické složení jílu B1

Jíl	SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	TiO ₂	CaO	MgO	Na ₂ O	K ₂ O	ZŽ 1100 °C
B1	48,6	33,84	2,57	0,83	0,28	0,36	1,98	0,1	11,25

Vlastnosti při výpalu

Během výpalu dochází do cca. 600 °C ke zvětšování objemu střepu vlivem rozkládání kaolinitu. Následuje teplotní interval (700–900 °C) s malým smrštěním střepu do 1 %. Velmi intenzivní smršťování střepu nastává v teplotním intervalu 900–1150 °C. V teplotním intervalu 1150–1300 °C ustává zhutňování střepu, a od 1300 °C dochází k nadýmání střepu. To se projevuje nevýrazným zvětšením objemu střepu.

Slínavost jílu B1

Při nárustu teploty do 1100 °C nastává prudké snižování pórovitosti střepu a poté až do maximální použité vypalovací teploty je nasákavost střepu téměř konstantní. Při teplotách výpalu nad 1300 °C se již začíná vytvářet uzavřená pórovitost, která se projevuje poklesem objemové hmotnosti a zdánlivé hustoty.

Kyselina fosforečná

Reakce oxidu hlinitého s kyselinou fosforečnou (nebo fosfáty) je exotermní acidobazická reakce. Smíchání kyseliny fosforečné s kyselým oxidem jako je SiO₂ neposkytuje žádnou reakci, a naopak smíchání se zásaditým oxidem jako je MgO poskytuje bouřlivou reakci za vzniku porézního drolivého produktu. Protože je oxid hlinitý amfoterní, je možné reakci s kyselinou fosforečnou řídit, a to i za zvýšené teploty. Fosforečná vazba je založena na přidavku kyseliny fosforečné nebo fosforečnanů do směsi ostřiva. Fosforečná vazba se nejčastěji používá u ostřiv na bázi hlinito-křemičitanů. Působením kyseliny fosforečné či fosforečnanů vznikají fosforečnany hlinité, které lze především u vysocehlinitých materiálů přidávat rovněž přímo. Je možné použít také fosforečnan amonný

nebo i fosforečnan sodný, popř. draselný, avšak přítomnost alkalických oxidů snižuje žárové vlastnosti materiálu. Po vysušení dochází při zvyšování teplot postupně k dehydrataci a ke vzniku polyfosforečnanů se stále se prodlužujícím řetězcem. V poslední fázi výpalu přechází fosforečná vazba až na AlPO_4 , u kterého při teplotách nad $1500\text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází k postupnému rozpadu. V průběhu tohoto děje z materiálu uniká P_2O_5 a vzniká přímá keramická vazba. [36]

Jíl W super

V rámci experimentu byl použit jíl W super, který užívá společnost P-D Refractories v závodě Březina k výrobě žárovzdorných ostřiv. Jedná se přesněji o podsítný jíl W super čerstvě natěžený, frakce 0-6 mm. Podsítný jíl vzniká při třídění žárovzdorných jílu a jílovců před výpalem v šachtové peci, jelikož nízká frakce je pro výpal v této peci nevhodná. Takto rozřízený jíl se poté halduje na skládkách s různou dobou odležení.



Obr. 14 Jíl W super

7.2 Příprava zkušebních vzorků

Na výrobu zkušebních těles byl použit čerstvý podsítný jíl W super. Vlastnosti jílu W super jsou blíže popsány v předchozí kapitole. Surovina byla nejprve vysušena do konstantní hmotnosti, a poté byla zjištěna vlhkost jílu, která činila 6 %. Následně byly všechny suroviny odváženy podle jednotlivých receptur. Jíl se poté nechal homogenizovat v kolovém mlýně, a postupně se k němu přidávalo přesně odvážené množství jílu B1, MOTIMU, kyseliny fosforečné a vody, podle typu receptury.

Tab. 13 Navržené receptury

Receptura	W super [%]	kyselina fosforečná [%]	jíl B1 [%]	MOTIM [%]
1	80	-	10	10
2	80	1,5	10	10
3	75	-	15	10
4	75	1,5	15	10

Přídavek odpadního mullitického ostřiva zvyšuje obsah Al_2O_3 , výsledné chemické složení je popsáno v následující tabulce. Chemické složení bylo navrženo tak, aby se ostřivo dalo zařadit do kategorie ostřiv se zvýšeným obsahem Al_2O_3 (vysocehlinité). Aby ostřiva bylo možné zařadit do kategorie vysocehlinitých, musí obsahovat více jak 45 % oxidu hlinitého.

Tab. 14 Výsledné chemické složení ostřiva s přídavkem mullitického ostřiva

Receptura	SiO_2	Al_2O_3	Fe_2O_3	TiO_2	CaO	MgO	K_2O	Na_2O
80 % W super + 10 % MOTIM + 10 % B1	49,86	46,26	1,24	1,54	0,16	0,14	0,72	0,07
75 % W super + 10 % MOTIM + 15 % B1	49,95	46,00	1,35	1,50	0,17	0,15	0,81	0,08

Po homogenizaci byla směs uzavřena v polyethylenovém sáčku, aby se zabránilo unikání vlhkosti do okolního prostředí. Takto zabezpečená směs se nechala po určitou dobu odležet. Po odležení se vyráběla zkušební tělesa lisováním na hydraulickém lisu v ocelové formě. Forma se skládá z ocelového podstavce, na který se vkládá dutý ocelový válec s otvorem na odvodu vzduchu, do kterého je následně nasypáno odvážené množství směsi, které v našem případě činilo přibližně 40 g. Lisování probíhalo u všech vzorků při tlaku 25 MPa. Po vylisování bylo nutné formu otočit, sundat ocelový podstavec a umístit na hranu formy speciální prstenec. Na tento prstenec byl pomocí lisu vyvinut tlak, kterým došlo k vytlačení vzorku. Před každým lisováním byla forma důkladně očištěna a vymazána vazelínou, tak aby nedocházelo k zaseknutí formy a došlo k snadnému vyjmutí z formy.



Obr. 15 Lisovací forma

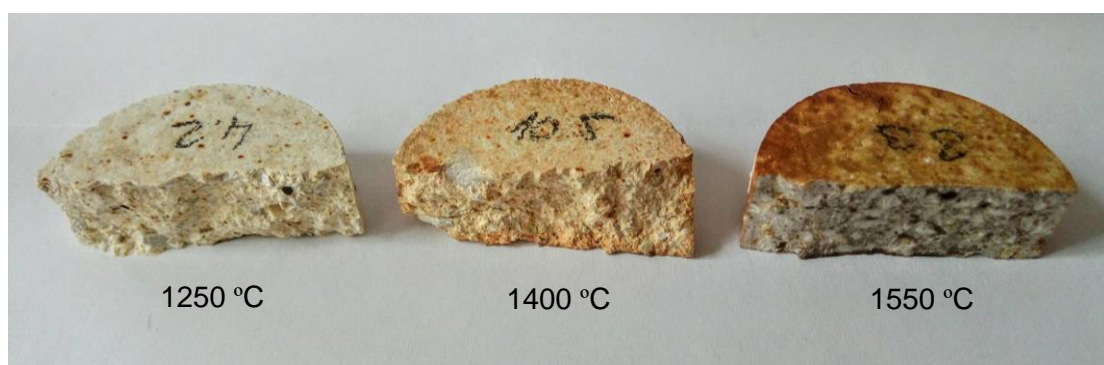


Obr. 16 Vzorky po odlisování

Po vylisování byly vzorky vysušeny v laboratorní sušárně. Výpal probíhal v laboratorní superkanthalové peci. Teploty výpalu byly stanoveny na 1250 °C, 1400 °C, a 1550 °C s nárůstem teploty 3 °C za minutu, a výdrž 5 hodin.



Obr. 17 Vzorky před výpalem v superkanthalové peci



Obr. 18 Vzhled a struktura vzorků vypálených na různé teploty

7.3 Ověření fyzikálně mechanických vlastností

7.3.1 Stanovení objemové hmotnosti měřením a vážením

Zkušební vzorky se zvaží na digitálních vahách s přesností na 0,01 g, poté se změří rozměry vzorků pomocí posuvného měřidla s přesností na 0,01 mm. Z naměřených hodnot se stanoví objemová hmotnost pomocí vztahu:

Objemová hmotnost (OH)

$$OH = \frac{m}{\pi \cdot r^2 \cdot v} [kg \cdot m^{-3}]$$

Legenda:

m – hmotnost vzorku [g]

r – poloměr vzorku [mm]

v – výška vzorku [mm]

7.3.2 ČSN EN 993-1 Stanovení objemové hmotnosti, zdánlivé pórovitosti, zdánlivé hustoty a nasákavosti hydrostatickým vážením

Před samotným započítáním zkoušky je nutné zkušební vzorky vysušit do ustálené hmotnosti při teplotě $110 \pm 5^\circ\text{C}$. Vysušené vzorky se zváží s přesností na 0,01 g (m_s). Vzorky se následně umístí do exsikátoru, ze kterého se za pomoci vodní vývěry odsaje vzduch. Po vytvoření vakua se za stálého podtlaku do nádoby napustí voda. Výška hladiny vody musí alespoň 50 mm nad nejvyšším vzorkem. Po odstranění vakua se provede hydrostatické vážení, pomocí vytárované závěsu (m_{nh}). Poté se vzorky vyjmou z vody a na povrchu se otrou vlhkou tkaninou a opět se zváží s přesností na 0,01g (m_n). Naměřené hodnoty se využijí pro výpočet vybraných vlastností zkušebních vzorků.

Objemová hmotnost (OH)

$$OH = \frac{m_s}{m_n - m_{nh}} \cdot \rho_v \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Nasákavost (NV)

$$NV = \frac{m_n - m_s}{m_s} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Zdánlivá pórovitost (PZ)

$$PZ = \frac{m_n - m_s}{m_n - m_{nh}} \cdot 100 \text{ [%]}$$

Zdánhlivá hustota (ZH)

$$ZH = \frac{m_s}{m_s - m_{nh}} \cdot \rho_v \text{ [kg} \cdot \text{m}^{-3}]$$

Legenda:

m_n – hmotnost nasáklého vzorku [g]

m_{nv} – hmotnost nasáklého vzorku váženého hydrostaticky [g]

m_s – hmotnost suchého vzorku [g]

ρ_v – hustota vody [$\text{kg} \cdot \text{m}^{-3}$]

Ztráta žíháním

$$Z\check{Z} = \frac{m_s - m_z}{m_s} \cdot 100 \text{ [\%]}$$

Smrštění výpalem

$$DP = \frac{l_p - l_s}{l_s} \cdot 100 \text{ [\%]}$$

Legenda:

m_s – hmotnost vysušeného vzorku [g]

m_z – hmotnost vyžíhaného vzorku [g]

l_s – průměr vysušeného vzorku [mm]

l_p – průměr vypáleného vzorku [mm]

7.3.3 Ověření mineralogického složení

K zjišťování mineralogického složení krystalických látek se používá rentgenová difrakční analýza, která je založena na principu difrakce. K měření se používají rentgenové difraktografy, jejichž zdrojem je monochromatické záření, které obsahuje spektrální linie s přesně měřitelnými vlnovými délkami. Měří se mezimřížkové vzdálenosti v prostorové mřížce krystalu, které jsou charakteristické pro daný minerál.

Braggova rovnice

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d \cdot \sin\theta$$

Legenda:

λ – vlnová délka [m]

$n \cdot \lambda$ – dráhový rozdíl paprsků [m]

θ – úhel dopadu paprsků původního svazku [°]

Vzorek pro rentgenovou difrakční analýzu je nutno rozemlít na jemný prášek o velikosti zrn menších než 0,063 mm. Hmotnost vzorku by měla být asi 3 g. Záznam zkoušky se nazývá difraktogram, obsahuje píky minerálů obsažených v materiálu. Difraktogram lze vyhodnotit pomocí tabulek, které jsou k nalezení v odborné literatuře nebo na internetu. V tabulkách jsou pro difrakční úhly 2θ uvedené mezirovinné vzdálenosti v nm a podle mezirovinných vzdáleností se určí druh minerálu a jeho intenzita. V současné době se používá častěji vyhodnocovací software. Rentgenová difrakční analýza je zkouškou kvalitativní, ale pokud známe standard minerálu, lze ji použít i jako kvantitativní.

7.4 Vyhodnocení výsledků zkoušek

Naměřené hodnoty byly vyneseny do tabulek a následně graficky porovnány. Cílem první etapy experimentu je ověření výsledných vlastností jílu W super čerstvé, kterých bylo dosaženo v bakalářské práci [34]. Poté sledování vlivu kyseliny fosforečné a jílu B1 na výsledné vlastnosti ostřiva.

Tab. 15 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1250 °C

Materiál	W [%]	OH [kg.m ³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg.m ³]	DP [%]	ZŽ [%]
W super	5,2	2269	7,11	16,1	2706	-7,7	14,1
	5,3	2288	6,51	14,9	2688	-7,7	14,1
	5,8	2295	6,42	14,7	2691	-7,6	14,0
	5,0	2266	7,14	16,2	2704	-7,5	14,1
	5,8	2296	6,55	15,0	2703	-7,5	14,1
	5,9	2284	6,77	15,5	2702	-7,4	13,9
	5,8	2278	6,82	15,5	2697	-7,4	13,9
	5,8	2307	6,41	14,8	2707	-7,4	14,0
W super + H ₃ PO ₄	6,1	2340	5,36	12,6	2675	-7,5	13,9
	6,3	2319	5,64	13,1	2668	-7,1	13,9
	6,4	2348	5,26	12,4	2679	-7,9	13,9
	6,3	2332	5,53	12,9	2677	-7,6	14,0
W super + B1	6,5	2290	6,00	13,7	2654	-7,1	13,7
	7,0	2295	5,92	13,6	2657	-7,4	13,8
	6,9	2329	5,12	11,9	2645	-7,2	13,7
	6,7	2300	5,79	13,3	2654	-7,1	13,8
W super + B1 + H ₃ PO ₄	6,2	2322	5,47	12,7	2660	-7,3	13,8
	5,9	2304	5,91	13,6	2668	-7,1	13,7
	6,0	2294	6,02	13,8	2661	-7,1	13,8
	5,9	2303	5,79	13,3	2656	-7,4	13,8

Legenda: W - vlhkost, OH - Objemová hmotnost, NV - Nasákavost, PZ - Zdánlivá pórovitost, ZH - Zdánlivá hustota, DP - Smrštění pálením, ZŽ - Ztráta žíháním

Tab. 16 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1400 °C

Materiál	W [%]	OH [kg.m ³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg.m ³]	DP [%]	ZŽ [%]
W super	5,0	2457	5,0	12,4	2803	-8,8	14,1
	4,9	2435	5,3	12,9	2794	-8,8	14,2
	4,9	2463	5,1	12,5	2815	-8,7	14,1
	5,2	2439	5,2	12,7	2795	-8,9	14,1
	5,8	2483	5,0	12,3	2831	-8,7	14,1
	5,6	2458	5,0	12,4	2804	-8,6	14,2
	6,1	2479	5,0	12,4	2831	-8,8	14,1
	5,4	2542	4,9	12,4	2900	-7,2	14,1
W super + H ₃ PO ₄	6,5	2484	3,9	9,7	2750	-8,3	14,0
	6,6	2504	3,9	9,6	2771	-8,1	14,0
	6,3	2503	4,2	10,4	2794	-8,2	14,0
	6,5	2523	3,6	9,2	2779	-8,3	14,0
W super + B1	6,6	2435	4,4	10,7	2727	-8,2	13,8
	6,7	2437	4,3	10,5	2722	-8,2	13,7
	6,7	2391	4,1	9,8	2651	-8,3	13,8
	6,7	2373	4,5	10,7	2658	-8,2	13,8
W super + B1 + H ₃ PO ₄	5,9	2460	5,0	12,2	2801	-8,0	13,7
	6,1	2484	4,3	10,8	2783	-7,8	13,8
	5,8	2430	4,8	11,6	2750	-8,2	13,8
	6,2	2408	4,8	11,5	2721	-8,1	13,8

Legenda: W – vlhkost, OH - Objemová hmotnost, NV - Nasákavost, PZ - Zdánlivá pórovitost, ZH - Zdánlivá hustota, DP - Smrštění pálením, ZŽ - Ztráta žíháním

Tab. 17 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1550 °C

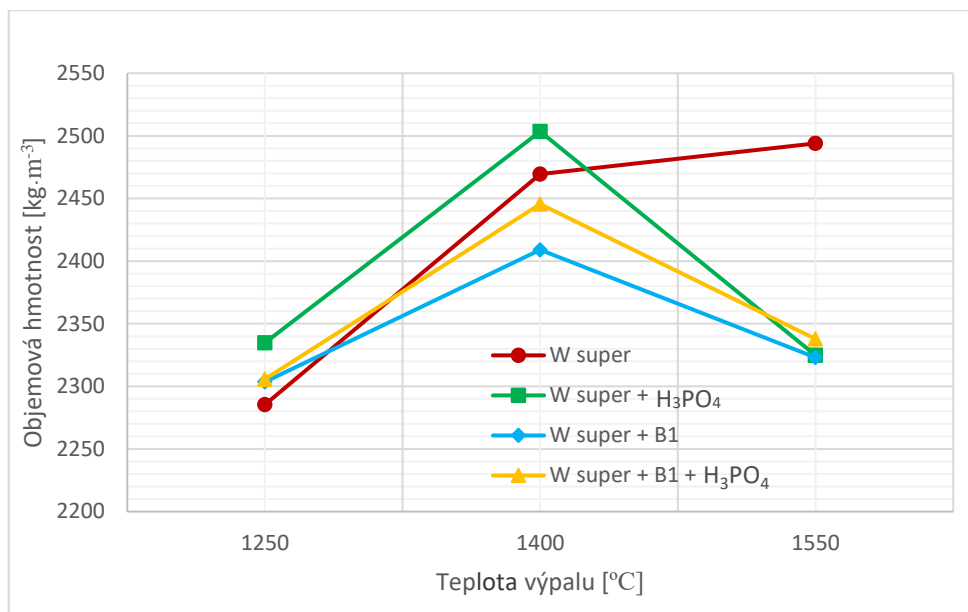
Materiál	W [%]	OH [kg.m ³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg.m ³]	DP [%]	ZŽ [%]
W super	5,2	2479	1,4	3,4	2567	-9,2	13,9
	5,4	2485	1,4	3,4	2571	-8,9	14,1
	5,2	2475	1,6	3,9	2576	-9,1	13,9
	5,5	2488	1,4	3,5	2579	-9,0	14,0
	5,8	2512	0,9	2,3	2571	-9,5	13,9
	5,6	2543	1,5	3,7	2642	-9,1	13,7
	5,5	2498	1,3	3,3	2583	-9,1	13,9
	5,7	2472	1,9	4,7	2594	-9,0	13,9
W super + H ₃ PO ₄	6,4	2330	0,8	2,0	2376	-8,2	14,0
	6,3	2341	1,1	2,6	2403	-6,2	14,0
	6,6	2321	0,9	2,1	2372	-6,1	14,0
	7,3	2307	1,0	2,3	2362	-6,6	14,0
W super + B1	6,7	2305	1,4	3,2	2380	-7,1	13,8
	6,6	2323	1,0	2,2	2376	-7,1	13,8
	6,8	2325	1,1	2,5	2383	-7,1	13,9
	6,7	2339	1,1	2,5	2398	-7,0	13,9
W super + B1 + H ₃ PO ₄	6,1	2347	1,0	2,2	2401	-7,2	13,8
	6,2	2349	1,1	2,7	2414	-7,3	13,7
	6,0	2338	1,3	3,0	2411	-7,4	13,6
	5,9	2317	1,7	4,0	2413	-6,9	13,7

Legenda: W – vlhkost, OH - Objemová hmotnost, NV - Nasákavost, PZ - Zdánlivá pórovitost, ZH - Zdánlivá hustota, DP - Smrštění pálením, ZŽ - Ztráta žíháním

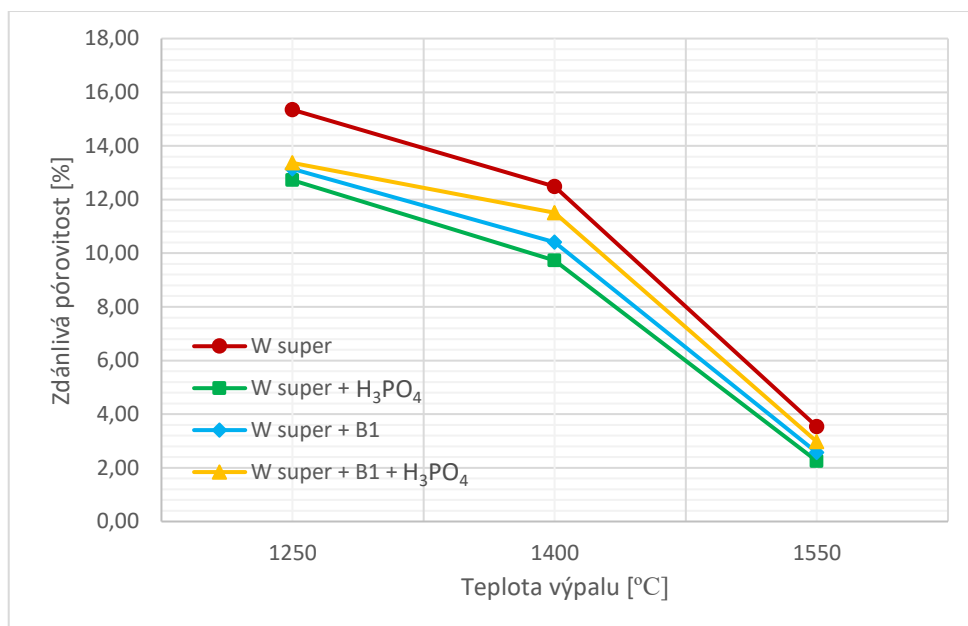
Tab. 18 Parametry vzorků připravených v maltovinářské míchačce

Materiál	Teplota výpalu [%]	W [%]	OH [kg·m ³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg·m ³]	DP [%]	ZŽ [%]
W super	1250	7,0	2338	6,2	14,5	2733	-7,8	13,5
	1400	7,0	2431	4,6	11,2	2737	-9,2	13,5
	1550	7,0	2438	1,5	3,6	2530	-8,7	13,4
W super + H ₃ PO ₄	1250	6,8	2357	5,7	13,3	2719	-7,7	13,4
	1400	6,7	2503	4,3	10,8	2805	-8,2	13,4
	1550	6,7	2324	1,1	2,6	2386	-7,2	13,6
W super + B1	1250	6,7	2330	6,3	14,8	2734	-7,8	13,1
	1400	6,4	2473	4,6	11,4	2791	-9,0	12,9
	1550	6,5	2449	2,1	5,0	2578	-9,0	13,1
	1250	7,4	2348	6,3	14,8	2754	-7,6	13,2
	1400	7,7	2509	4,1	10,2	2795	-9,1	13,2
	1550	6,9	2432	1,8	4,3	2541	-7,0	13,1
W super + B1	1250	8,0	2337	6,1	14,3	2728	-7,8	13,1
	1400	7,8	2525	4,3	10,9	2833	-9,2	13,1
	1550	8,4	2447	0,9	2,3	2503	-9,1	13,1
	1250	7,8	2410	2,9	6,9	2589	-7,4	13,2
	1400	7,3	2504	4,2	10,5	2797	-8,6	13,3
	1550	7,6	2452	1,1	2,6	2516	-8,6	13,1
W super + B1	1250	8,4	2403	2,6	6,3	2565	-8,0	13,1
	1400	9,1	2510	4,3	10,7	2811	-8,8	13,2
	1550	8,3	2469	1,2	3,1	2546	-11,2	13,1
	1250	8,8	2415	2,7	6,5	2582	-7,9	13,2
	1400	8,8	2496	4,2	10,4	2785	-8,7	13,2
	1550	9,1	2431	1,1	2,8	2500	-8,7	13,0
	1250	9,0	2425	1,0	2,4	2485	-7,8	13,1
	1400	9,4	2541	4,1	10,4	2834	-9,1	13,2

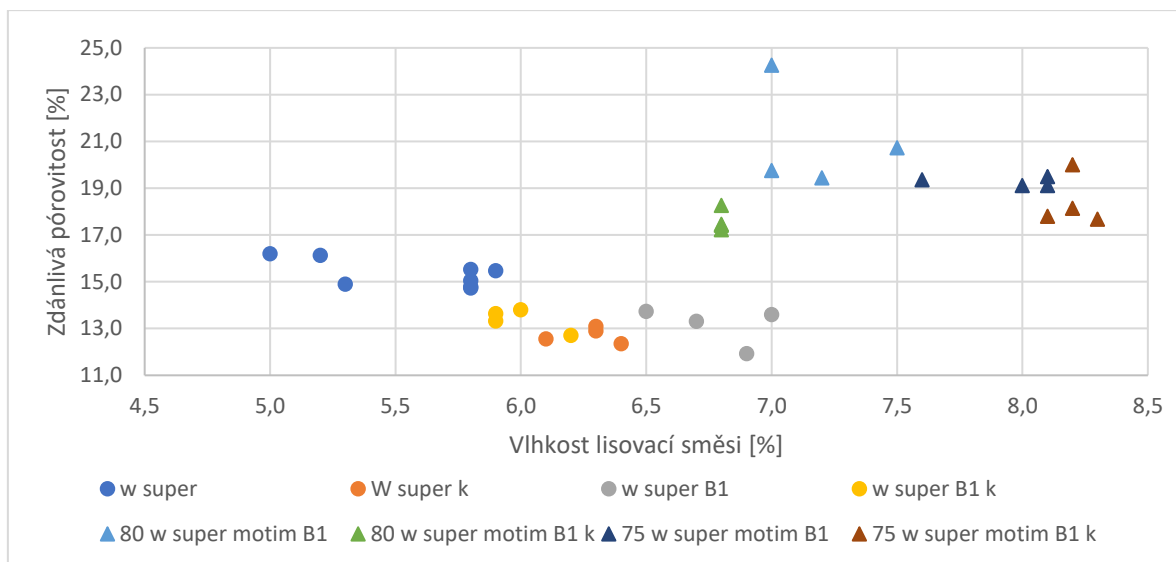
Legenda: W – vlhkost, OH - Objemová hmotnost, NV - Nasákavost, PZ - Zdánlivá pórovitost, ZH - Zdánlivá hustota, DP - Smrštění pálením, ZŽ - Ztráta žíháním



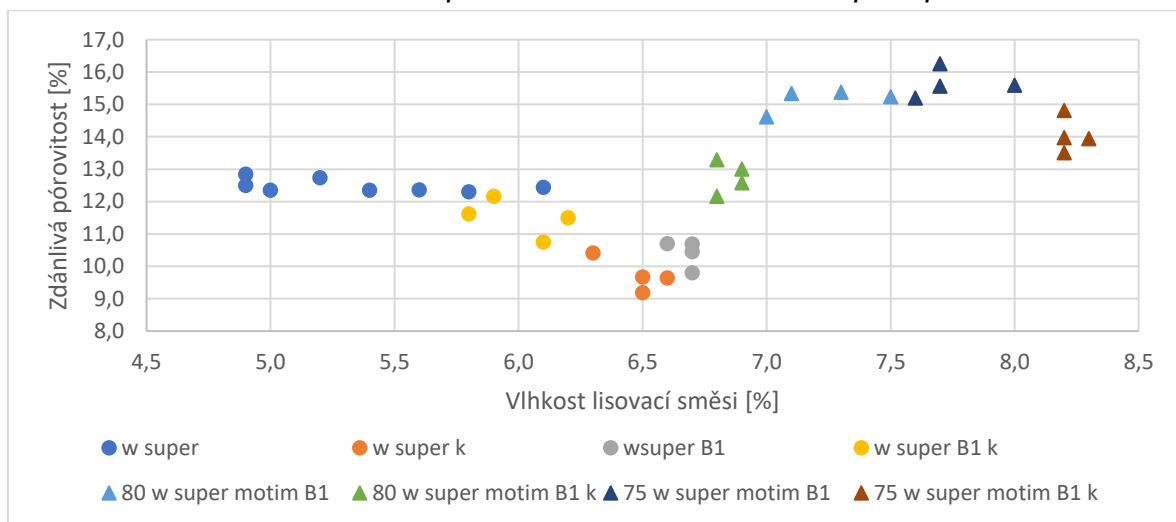
Obr. 19 Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu



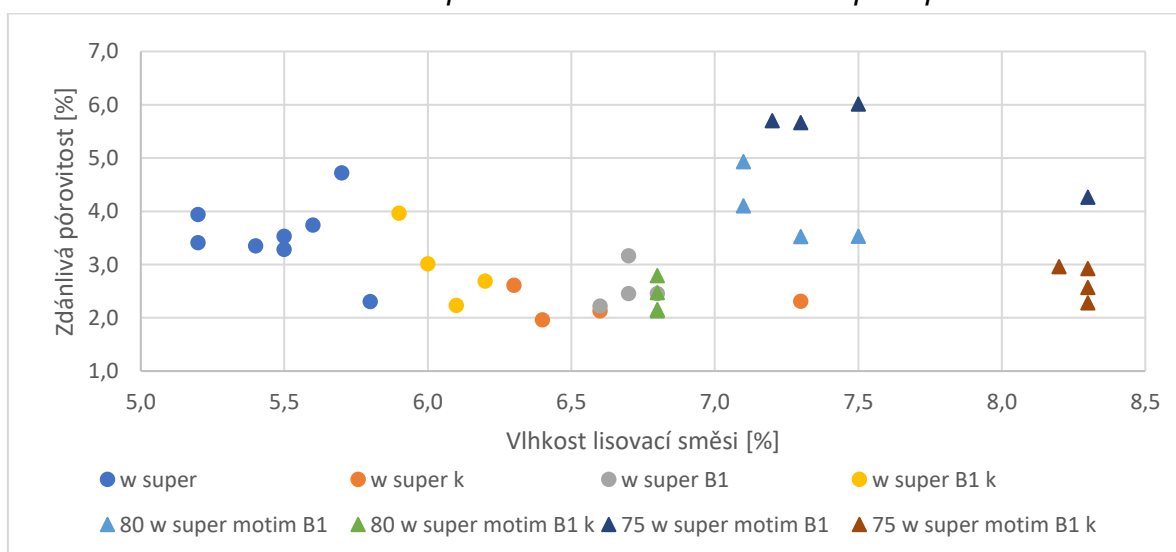
Obr. 20 Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu



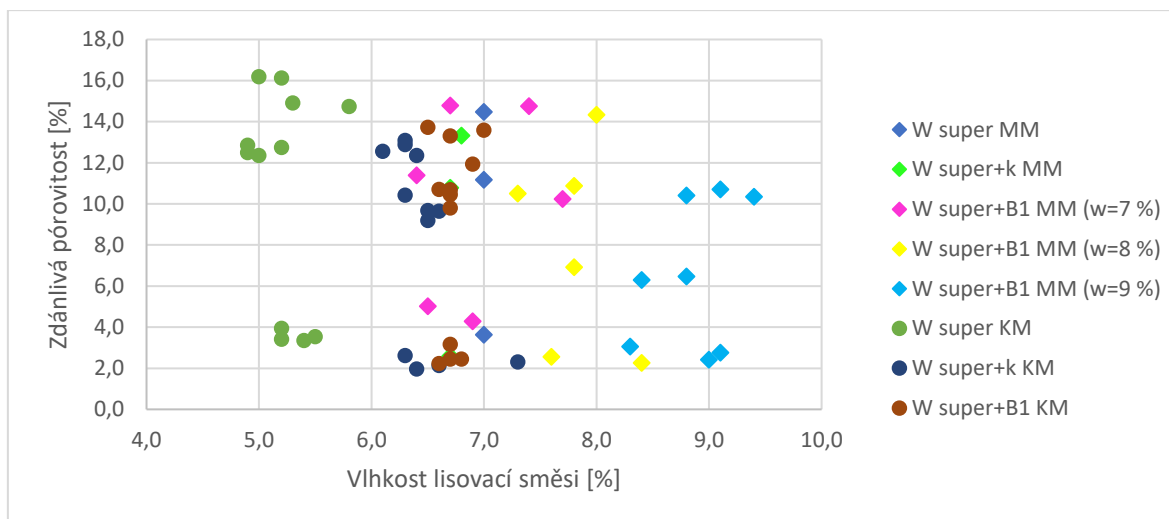
Obr. 21 Závislost zdánlivé pórovitosti na vlhkosti směsi při teplotě 1250 °C



Obr. 22 Závislost zdánlivé pórovitosti na vlhkosti směsi při teplotě 1400 °C



Obr. 23 Závislost zdánlivé pórovitosti na vlhkosti směsi při teplotě 1550 °C



Obr. 24 Závislost zdánlivé pórovitosti na vlhkosti směsi homogenizované v kolovém mísiči a maltovinářské míchačce

Legenda Obr. 21-24: MM – Maltovinářská míchačka, KM – Kolový mísič, k – kyselina fosforečná

Objemová hmotnost ostřiva z jílu W super roste se zvyšující se teplotou výpalu. Ostřivo z jílu W super čerstvé dosáhlo největší objemové hmotnosti $2543 \text{ kg}\cdot\text{m}^{-3}$ při teplotě výpalu $1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Další směs byla tvořena z jílu W super čerstvé, ke kterému se přidala kyselina fosforečná a sledoval se její vliv na výsledné vlastnosti ostřiva. Kyselina fosforečná přidaná k jílu W super zvýšila objemovou hmotnost jak při teplotě $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$, tak při teplotě $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$, kdy objemové hmotnosti dosahovali největších hodnot ze všech směsí. Při teplotě $1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ došlo k výraznému poklesu objemové hmotnosti, a některé vzorky dosahovaly objemové hmotnosti nižší než při teplotě výpalu $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$. U vzorků z jílu W super a jílu B1, objemová hmotnost roste po teplotu výpalu $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Při teplotě výpalu $1550 \text{ }^{\circ}\text{C}$ dochází u těchto vzorků k poklesu objemové hmotnosti, což je příčinou přítomnosti jílu B1, který se při vyšších teplotách přestává slinovat a vytváří uzavřenou pórovitost, a to má za následek pokles objemové hmotnosti. Po přidání kyseliny fosforečné k jílu W super a jílu B1 dochází k nárustu objemové hmotnosti při teplotě výpalu $1400 \text{ }^{\circ}\text{C}$. Při ostatních teplotách jsou objemové hmotnosti obdobné, jako u ostřiva z jílu W super a jílu B1. Z grafického vyhodnocení vyplývá, že kyselina má vliv na zvýšení objemové hmotnosti.

Zdánlivá pórovitost všech druhů směsí klesá s narůstající teplotou výpalu. Při porovnání všech druhů vzorků je patrné, že nejvyšší zdánlivá pórovitost vychází u jílu W super. Při teplotě výpalu $1250 \text{ }^{\circ}\text{C}$ je hodnota zdánlivé pórovitosti nejvyšší,

a to 16,2 %. Zdánlivá pórovitost postupně s narůstající teplotou výpalu klesá, a to až na hodnotu 2,1 % při teplotě výpalu 1550 °C. Jíl B1 po přidání k jílu W super má pozitivní vliv na ostřivo, kdy po jeho přidání dochází ke snížení zdánlivé pórovitosti, avšak po přidání kyseliny fosforečné k této směsi dojde k mírnému zvýšení zdánlivé pórovitosti přibližně o 0,5 %, a při teplotě 1400 °C o 1 %. Nejpriznivěji, pro využití mullitického ostřiva z hlediska zdánlivé pórovitosti, se jeví jíl W super s kyselinou fosforečnou, které dosahují nejnižších hodnot zdánlivé pórovitosti. Nejnižší zdánlivá pórovitost byla naměřena u jílu W super s kyselinou fosforečnou při teplotě výpalu 1550 °C, tato hodnota činí 2,0 %. Přidání kyseliny fosforečné a jílu B1 k jílu W super má patrný vliv na snížení zdánlivé pórovitosti.

S rostoucí teplotou výpalu se zvyšuje smrštění pálením v případě jílu W super. U ostatních vzorků se smrštění pálením zvyšuje až po teplotu výpalu 1400 °C, při teplotě výpalu 1550 °C dochází k poklesu smrštění pálením.

V rámci této etapy experimentu byly směsi míchány v kolovém mísiči i v maltovinářské míchačce, kdy se u obou způsobů sledovala účinnost homogenizace směsi. Při míchání v kolovém mísiči byla vlhkost rovnoměrně rozprostřena v celém materiálu. V maltovinářské míchačce nenastala úplná homogenizace, a vlhkost byla nerovnoměrně rozprostřena, což mělo za následek rozdílné vlhkosti vzorků. Tuto skutečnost můžeme pozorovat na grafu: obr. 24, kde je vidět rozptyl vlhkosti vzorků homogenizovaných v maltovinářské míchačce.

Z grafického vyhodnocení je patrné, že s narůstající vlhkostí klesá zdánlivá pórovitost. Kyselina fosforečná snižuje zdánlivou pórovitost, a po přidání k jílu W super dosahuje nejnižších hodnot zdánlivé pórovitosti. Přidání kyseliny k jílu W super mělo za následek zvýšení vlhkosti lisovací směsi v průměru o 1 %. Dále je z grafu patrné, že po přidání mullitického ostřiva jako korekční suroviny dochází ke zvýšení zdánlivé pórovitosti.

Druhá etapa experimentu se skládá z ověření výsledných vlastností mullitického ostřiva. Pro výrobu ostřiva byly použity 4 receptury. Pro zvýšení obsahu Al_2O_3 bylo použito odpadní mullitické ostřivo MOTIM.

Tab. 19 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1250 °C

Materiál	W [%]	OH [kg·m ³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg·m ³]	DP [%]	ZŽ [%]
80 % W super + 10 % MOTIM + 10 % B1	7,0	2276	10,7	24,3	3005	-4,8	11,6
	7,0	2252	8,8	19,8	2806	-4,9	11,8
	7,5	2230	9,3	20,7	2812	-5,0	11,6
	7,2	2273	8,6	19,4	2822	-5,1	11,6
80 % W super + 10 % MOTIM + 10 % B1 + H ₃ PO ₄	6,8	2295	7,6	17,5	2780	-4,8	11,9
	6,8	2301	7,5	17,2	2780	-4,9	11,9
	6,8	2299	7,9	18,3	2813	-4,7	11,9
	6,8	2318	7,5	17,4	2807	-4,7	11,9
75 % W super + 10 % MOTIM + 15 % B1	7,6	2270	8,5	19,4	2815	-5,0	11,4
	8,0	2284	8,4	19,1	2824	-5,0	11,4
	8,1	2310	8,4	19,5	2869	-5,6	11,5
	8,1	2305	8,3	19,1	2850	-5,0	11,4
75 % W super + 10 % MOTIM + 15 % B1 + H ₃ PO ₄	8,2	2305	8,7	20,0	2881	-5,1	11,6
	8,3	2317	7,6	17,7	2814	-5,1	11,5
	8,2	2295	7,9	18,1	2803	-4,9	11,5
	8,1	2301	7,7	17,8	2800	-4,8	11,5

Legenda: W – vlhkost, OH - Objemová hmotnost, NV - Nasákavost, PZ - Zdánlivá pórovitost, ZH - Zdánlivá hustota, DP - Smrštění pálením, ZŽ - Ztráta žíháním

Tab. 20 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1400 °C

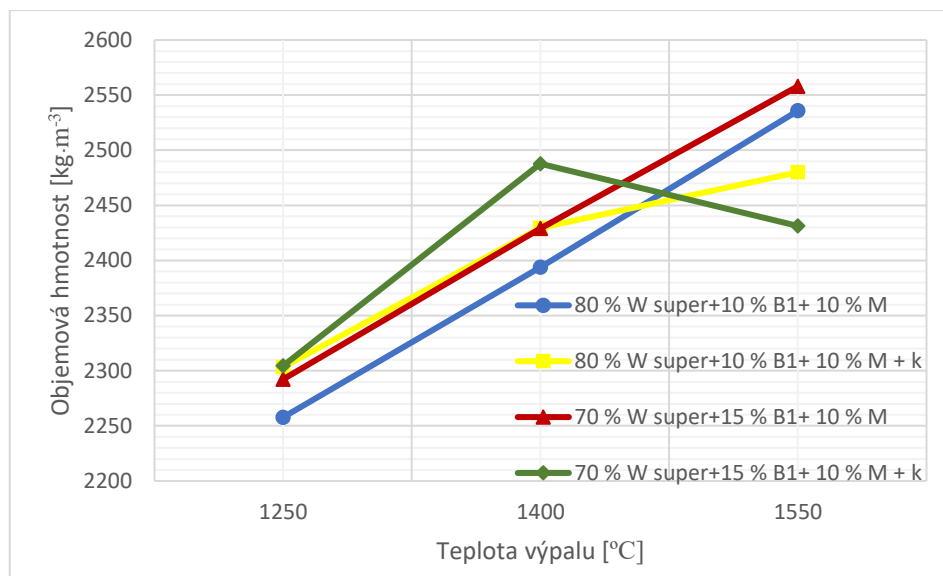
Materiál	W [%]	OH [kg.m ³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg.m ³]	DP [%]	ZŽ [%]
80 % W super + 10 % MOTIM + 10 % B1	7,0	2423	6,0	14,6	2838	-6,2	11,6
	7,3	2372	6,5	15,4	2803	-6,2	11,7
	7,1	2364	6,5	15,3	2793	-6,3	11,8
	7,5	2416	6,3	15,2	2851	-6,5	11,7
80 % W super + 10 % MOTIM + 10 % B1 + H ₃ PO ₄	6,9	2468	5,3	13,0	2837	-6,1	12,0
	6,8	2415	5,5	13,3	2785	-6,1	12,0
	6,9	2414	5,2	12,6	2761	-6,0	12,0
	6,8	2421	5,0	12,2	2756	-6,1	12,0
75 % W super + 10 % MOTIM + 15 % B1	7,7	2368	6,6	15,6	2805	-6,1	11,5
	8,0	2415	6,5	15,6	2862	-6,3	11,4
	7,7	2467	6,6	16,3	2946	-5,9	11,5
	7,6	2466	6,2	15,2	2908	-6,2	11,5
75 % W super + 10 % MOTIM + 15 % B1 + H ₃ PO ₄	8,2	2532	5,9	14,8	2973	-5,9	11,5
	8,2	2476	5,6	14,0	2878	-5,9	11,5
	8,2	2462	5,5	13,5	2847	-5,9	11,5
	8,3	2481	5,6	13,9	2883	-6,1	11,7

Legenda: W – vlhkost, OH - Objemová hmotnost, NV - Nasákavost, PZ - Zdánlivá pórovitost, ZH - Zdánlivá hustota, DP - Smrštění pálením, ZŽ - Ztráta žiháním

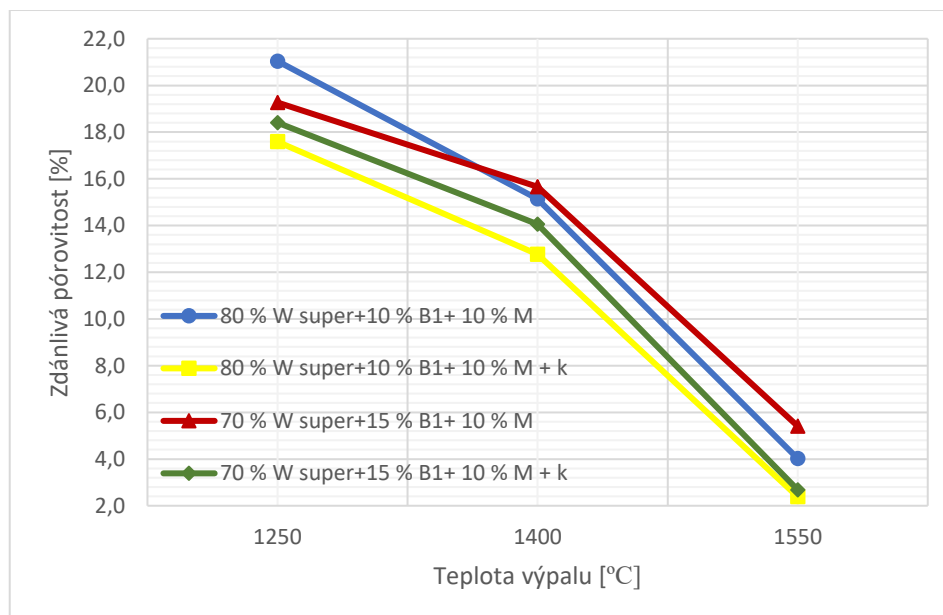
Tab. 21 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1550 °C

Materiál	W [%]	OH [kg.m ³]	NV [%]	PZ [%]	ZH [kg.m ³]	DP [%]
80 % W super + 10 % MOTIM + 10 % B1	7,5	2523	1,4	3,5	2615	-7,3
	7,1	2503	2,0	4,9	2633	-7,1
	7,3	2577	1,4	3,5	2671	-7,6
	7,1	2540	1,6	4,1	2648	-7,6
80 % W super + 10 % MOTIM + 10 % B1 + H ₃ PO ₄	6,8	2476	0,9	2,2	2530	-6,5
	6,8	2497	1,0	2,5	2560	-6,4
	6,8	2475	1,1	2,8	2546	-6,7
	6,8	2472	0,9	2,1	2526	-6,7
75 % W super + 10 % MOTIM + 15 % B1	8,3	2532	1,7	4,3	2644	-7,5
	7,5	2510	2,4	6,0	2670	-7,2
	7,2	2593	2,8	5,7	2190	-7,1
	7,3	2597	2,2	5,7	2753	-7,3
75 % W super + 10 % MOTIM + 15 % B1 + H ₃ PO ₄	8,3	2435	1,2	2,9	2508	-5,8
	8,3	2411	0,9	2,3	2467	-6,0
	8,3	2429	1,1	2,6	2493	-6,0
	8,2	2450	1,2	3,0	2525	-6,1

Legenda: W – vlhkost, OH - Objemová hmotnost, NV - Nasákavost, PZ - Zdánlivá pórovitost, ZH - Zdánlivá hustota, DP - Smrštění pálením, ZŽ - Ztráta žiháním



Obr. 21 Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu



Obr. 22 Závislost zdánlivé pórovitosti na teplotě výpalu

Objemová hmotnost všech vzorků ostřiva roste se zvyšující se teplotou výpalu. Vyjímkou tohoto trendu je ostřivo vyrobené z receptury 4 (75 % W super + 10 % MOTIM + 15 % B1 + H₃PO₄), kdy objemová hmotnost narůstá až po teplotu 1400 °C. Při teplotě výpalu 1550 °C již došlo k poklesu objemové hmotnosti, a tato hodnota je nejnižší ze všech receptur při této teplotě. Naopak nejvyšší objemové hmotnosti nabývá ostřivo z receptury 4 právě při teplotě 1400 °C a činí 2532 kg·m⁻³. Ostřivo receptury 2 a 3 mají při vypalovacích teplotách přibližně stejný nárůst objemové hmotnosti lišící se cca o 10 kg·m⁻³. Při teplotě výpalu 1550 °C je rozdíl objemových hmotností ostřiv výrazně vyšší, a to přibližně o 100 kg·m⁻³. Ostřivo

receptury 3 vykazuje nejvyšší hodnotu objemové hmotnosti při teplotě výpalu 1550 °C, a ta činí 2597 kg.m⁻³. Ostřivo receptury 1 má podobný trend nárustu objemové hmotnosti jako receptura 3. Při vypalovacích teplotách 1250 °C a 1400 °C dosahuje nejnižších objemových hmotností, avšak při teplotě 1550 °C již dosahuje druhé nejvyšší objemové hmotnosti.

Se zvyšující se teplotou výpalu klesá zdánlivá pórovitost všech zkoušených druhů receptur. Z grafického vyhodnocení je patrné, že nejvyšší zdánlivá pórovitost vyšla u receptury 1. Nejnižší zdánlivá pórovitost byla naměřena u receptury 2, tato hodnota činí 2,1 %. Velice podobných hodnot zdánlivé pórovitosti dosahovalo ostřivo receptury 4, kdy jeho nejnižší hodnota zdánlivé pórovitosti při teplotě 1550 °C činí 2,3 %. Je to dáno přítomností kyseliny fosforečné v receptuře 2 a 4, která má v tomto ostřivu pozitivní vliv na snížení zdánlivé pórovitosti. Zdánlivá pórovitost receptury 1 je v průměru o 2,4 % vyšší, než zdánlivá pórovitost receptury 2.

Smrštění pálením s narůstající teplotou výpalu rostlo u všech receptur. U ostřiva s obsahem kyseliny fosforečné docházelo se zvyšující se teplotou výpalu k postupnému snižování intenzity nárustu smrštění pálením. Lze říci, že kyselina fosforečná v jisté míře snižuje smrštění pálením.

Legenda:

Receptura 1- 80 % W super + 10 % MOTIM + 10 % B1

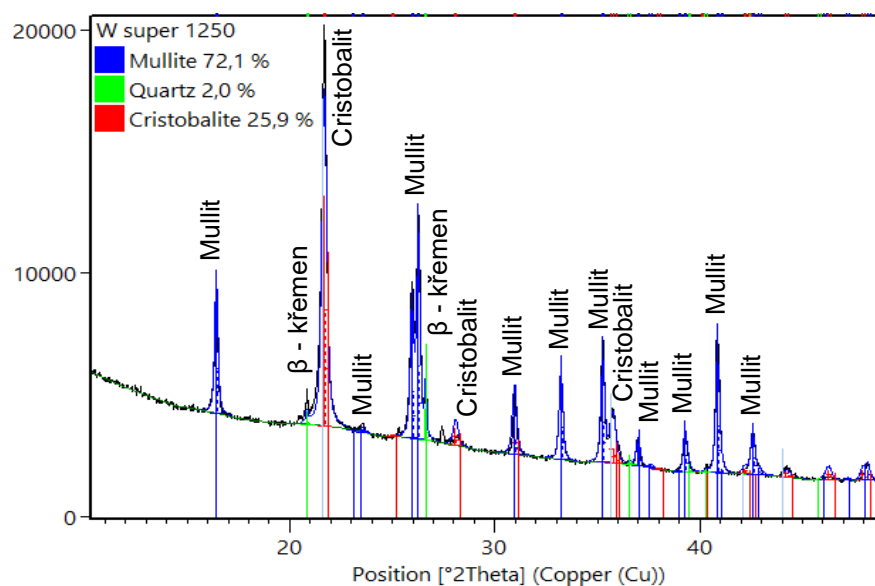
Receptura 2- 80 % W super + 10 % MOTIM + 10 % B1 + H₃PO₄

Receptura 3- 75 % W super + 10 % MOTIM + 15 % B1

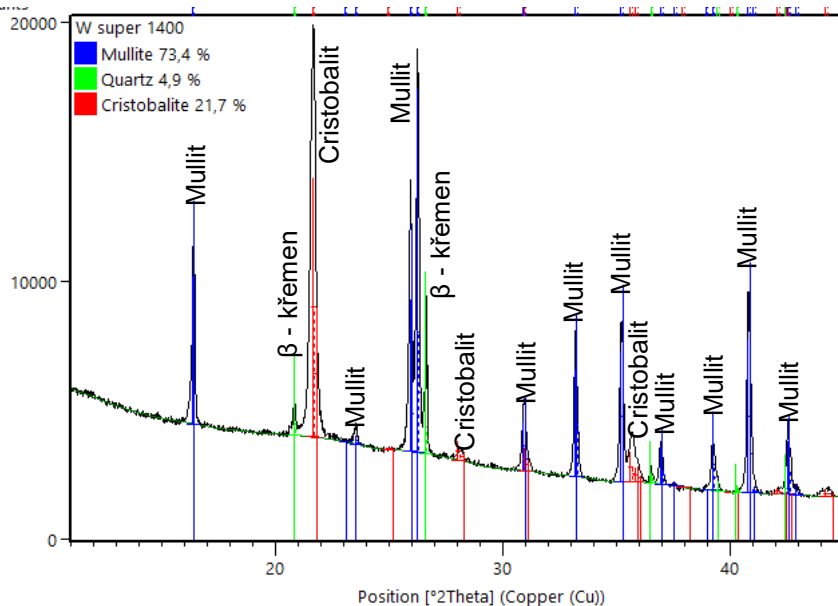
Receptura 4- 75 % W super + 10 % MOTIM + 15 % B1 + H₃PO₄

Mineralogické složení

Na vybraných vzorcích byla provedena rentgenová difrakční analýza, která prokázala přítomnost jednotlivých minerálů ve vzorcích. Z výsledků rentgenové difrakční analýzy je patrné, že zkoumané vzorky obsahují minerály mullit, cristobalit, β – křemen a určité množství skelné fáze

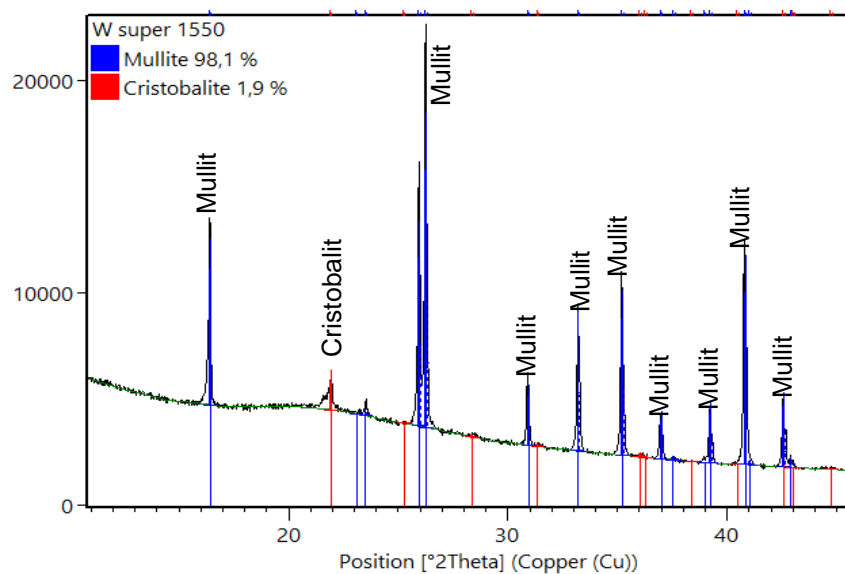


Obr. 23 Mineralogické složení ostrřiva při teplotě výpalu 1250 °C

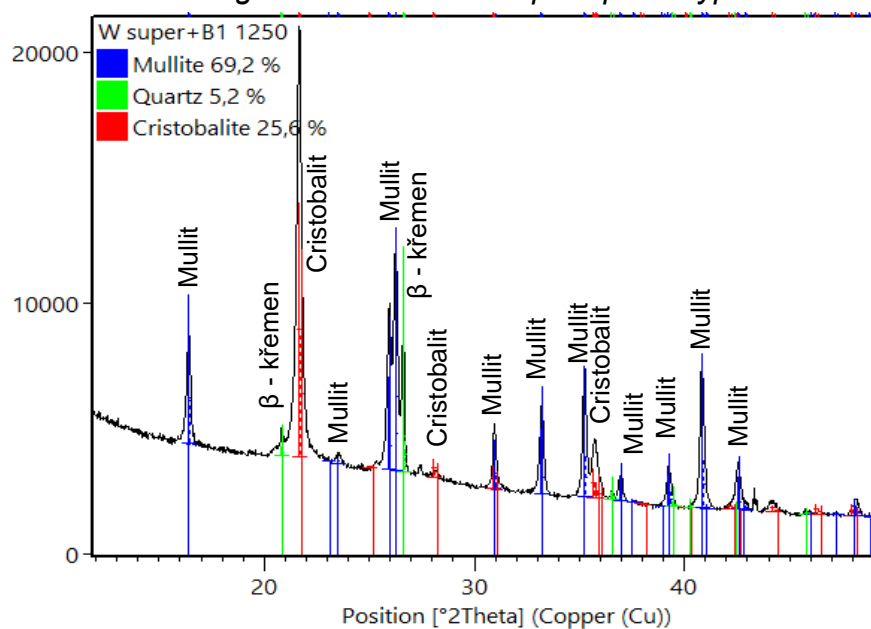


Obr. 24 Mineralogické složení ostrřiva při teplotě výpalu 1400 °C

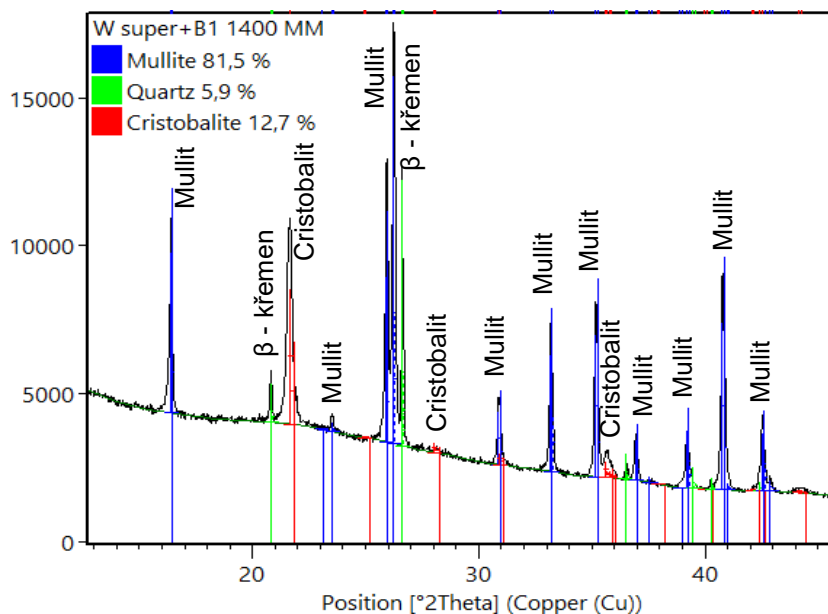
Z difraktogramu na obr. 23 je patrný vysoký obsah mullitu, který je doprovázen křemenem a cristobalitem. Postupně s narůstající teplotou dochází k tvorbě mullitu, což má za následek větší obsah tohoto minerálu ve vzorku (nárůst intenzity píků). Naopak u cristobalitu a β -křemene dochází k poklesu jeho množství s narůstající teplotou výpalu. Při teplotě výpalu 1550 °C se již β -křemen ve vzorku nevyskytuje.



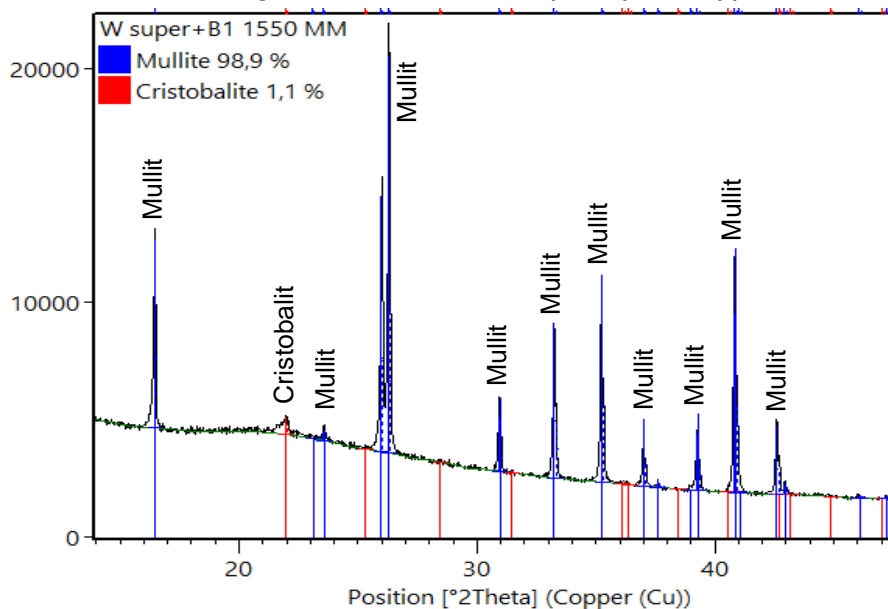
Obr. 25 Mineralogické složení ostřiva při teplotě výpalu 1500 °C



Obr. 26 Mineralogické složení ostřiva při teplotě výpalu 1250 °C



Obr. 27 Mineralogické složení ostřiva při teplotě výpalu 1400 °C

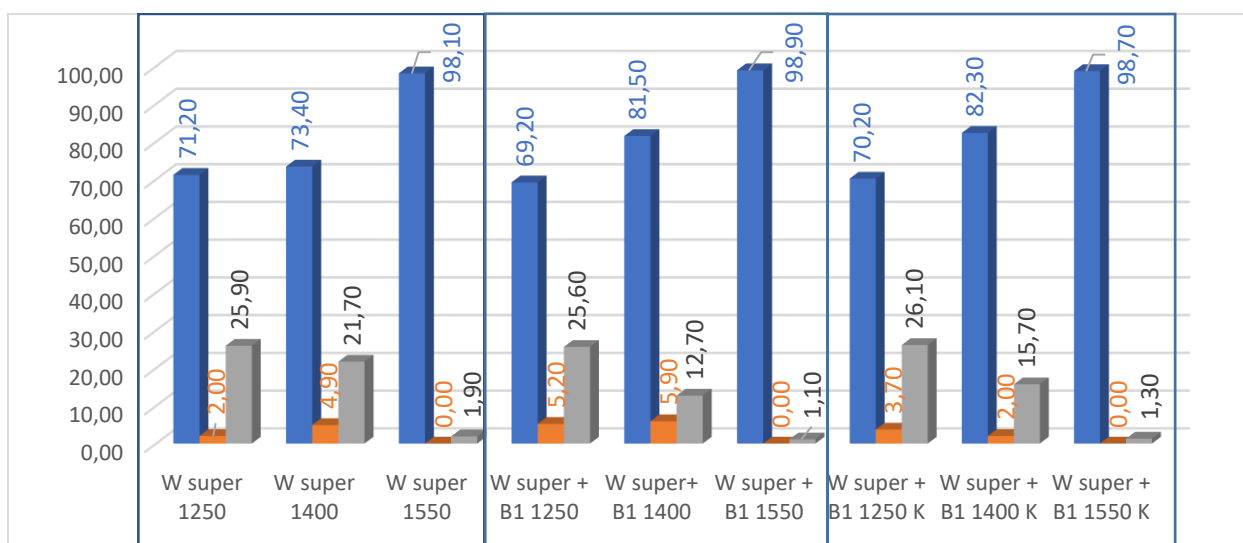


Obr. 28 Mineralogické složení ostřiva při teplotě výpalu 1500 °C

Na difraktogramech můžeme pozorovat nárůst a pokles obsahu minerálů v ostřivu. Ostřivo vypálené při teplotě obsahuje minerály mullit, β -křemen a cristobalit v určitém množství. Při teplotě 1400 °C došlo k nárůstu mullitu a β -křemene – nárůst intenzity píku, naopak u cristobalitu došlo k poklesu intenzity píku, tudíž ke snížení obsahu cristobalitu v ostřivu. Při teplotě 1550 °C se již v ostřivu nachází velké množství mullitu, a v malé míře minerál cristobalit. Dále při porovnání difraktogramů můžeme sledovat vliv jílu B1 na mineralogické složení, tedy změnu obsahu jednotlivých minerálů ve vzorku při různých teplotách výpalu.

Tab. 22 Procentuální zastoupení minerálů v ostrůvu v závislosti na teplotě výpalu

	M	Q	C
W super 1250	71,20	2,00	25,90
W super 1400	73,40	4,90	21,70
W super 1550	98,10	0,00	1,90
W super + B1 1250	69,20	5,20	25,60
W super+ B1 1400	81,50	5,90	12,70
W super + B1 1550	98,90	0,00	1,10
W super + B1 1250 K	70,20	3,70	26,10
W super + B1 1400 K	82,30	2,00	15,70
W super + B1 1550 K	98,70	0,00	1,30



Obr. 29 Procentuální zastoupení minerálů v ostrůvu v závislosti na teplotě výpalu

Na grafu (Obr. 29) lze pozorovat nárůst či pokles obsahu jednotlivých minerálů v závislosti na teplotě. Z grafu je zřejmé, že se zvyšující se teplotou výpalu roste tvorba minerálu mullitu, a snižuje se obsah cristobalitu a β -křemene. Vyjimku tvoří teplota 1400 °C, kdy došlo u vzorků W super a W super + B1 k mírnému nárůstu β -křemene. Dále můžeme pozorovat vliv jílu B1 na mineralogické složení. Při teplotě 1400 °C přítomností jílu B1 dochází k tvorbě taveniny, která má za následek výrazné zvýšení tvorby minerálu mullitu. Obsah kyseliny fosforečné ve vzorku zvýšil obsah mullitu ve vzorku zhruba o 1 %.

ZÁVĚR

Bakalářská práce se zabývá žárovzdornými ostřivy a surovinami, které se při jejich výrobě používají. Pozornost je věnována vysocehlinitým ostřivům, především pak ostřivům mullitovým.

V teoretické části bakalářské práce jsou popsána hlinitokřemičitá ostřiva, kde je věnována pozornost zvláště na vysocehlinitá ostřiva, jejichž základní složkou je minerál mullit. Dále se práce věnuje podrobnému popisu a výrobě minerálu mullitu, který je v přírodě velmi vzácný, a proto je nutné ho vyrábět synteticky. V další části se práce věnuje výrobě mullitových ostřiv, kde jsou podrobně popsány přírodní a syntetické suroviny používané při jejich výrobě, a je zde rozebrána problematika výroby těchto ostřiv v různých typech pecí. Dále je v práci provedena řešerše mullitových ostřiv dostupných na trhu. V posledním úseku teoretické části je popsána aplikace mullitových ostřiv v žárovzdorném průmyslu.

Bakalářská práce navazuje na poznatky diplomových a bakalářských prací z minulých let, a je pokračováním vývoje speciálního ostřiva se zvýšeným obsahem oxidu hlinitého. Praktická část se zaměřuje na možnost využití podsítného čerstvého jílu, a ověření vhodnosti jeho lisovací vlhkosti a tlaku, které již byli stanoveny v bakalářských a diplomových pracích. V další části experimentu byl proveden návrh specifického složení speciálního ostřiva s vyšším obsahem oxidu hlinitého. Cílem bylo ověření, zda ostřivo s tímto složením bude možné zařadit do kategorie vysocehlinitých ostřiv. Na vzorcích je zkoumán vliv vlhkosti lisovací směsi, přídavku kyseliny fosforečné a vypalovací teploty na výsledné vlastnosti ostřiva.

Na základě výsledků bakalářské práce je možné konstatovat, že přídavek jílu B1 a kyseliny fosforečné snižuje zdánlivou pórovitost materiálu. Naopak odpadní mullitické ostřivo, které bylo použito jako korekční surovina pro zvýšení obsahu Al_2O_3 , zvyšuje zdánlivou pórovitost materiálu. Kyselina fosforěčná měla pozitivní vliv na výsledné vlastnosti ostřiva, a to ve zvýšení objemové hmotnosti, omezení smrštění pálením – snížení o cca 1,4 %, a ve snížení zdánlivé pórovitosti přibližně o 1 %. Ostřivo obsahuje v rámci mineralogie mullit, cristobalit, β -křemen a skelnou fázi. Ze vzájemného porovnání difraktogramů lze tvrdit, že výsledné mineralogické složení je možné ovlivnit teplotou výpalu. Jako nejvhodnější se jeví teplota výpalu 1550 °C, jelikož ostřivo obsahuje pouze mullit, a v malém množství cristobalit. Z hlediska mineralogického složení je vhodné konstatovat, že jíl B1 při teplotě 1400

°C výrazně zvyšuje tvorbu mullitu. Na základě vyhodnocených výsledků lze tvrdit, že vysocehlinité ostřivo je možné vyrábět s použitím korekční suroviny bohaté na oxid hlinitý, a přídavek kyseliny fosforečné má pozitivní vliv na zlepšení výsledných vlastností ostřiv.

SEZNAM POUŽITÝCH ZDROJŮ

- [1] NEVŘIVOVÁ, Lenka. Speciální keramika: Žárovzdorné materiály Modul M04 [online]. Brno : autor neznámý, 2006. Dostupné z: Studijní opory. VUT fakulta stavební.
- [2] STARONĚ, Jozef. a Tomšů, František. Žárovzdorné materiály. Výroba, vlastnosti a použití. Bratislava : Alfa, 1992.
- [3] HERAINOVÁ, Marcela. Žárovzdorné materiály. Praha : Silikátový svaz, 2003. ISBN 80-903113-4-2.
- [4] LANG, Karel. Žárovzdorné materiály. Díl II, Hlinitokřemičité materiály. Praha : ČSVTS - Silikátová společnost České republiky, 2010. ISBN 978-80-02-02244-2.
- [5] CHAOUKI, Sadik, IZ-EDDINE, EL Amrani a ABDERRAHMAN, Albizane. Recent advances in silica-alumina refractory. [Online] Journal of Asian Ceramic Societies. <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S218707641400027X>
- [6] ANGGONO, Juliana. Mullite Ceramics: Its Properties, Structure, and Synthesis. Jurnalmesin. [Online] <http://jurnalmesin.petra.ac.id/index.php/mes/article/viewFile/16301/16293>
- [7] SAINZ, M.A, a další. Journal of the European Ceramics. [Online] [Citace: 13. Květen 2018.] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0955221999001831>
- [8] BHATTACHARYYA, Santanu. Processing of Mullite based Ceramics Using Bauxite-Fly. [http://ethesis.nitrkl.ac.in/6933/1/Devavarapu_Mtech\(r\)_612CR3005_s.pdf](http://ethesis.nitrkl.ac.in/6933/1/Devavarapu_Mtech(r)_612CR3005_s.pdf)
- [9] FRULLI, Danilo. Production and Properties of Refractory Raw Materials. [Online] [Citace: 7. Březen 2018.] <https://imerys-refractoryminerals.com/wp-content/uploads/RWF-09-2016-Production-and-Properties-of-Refractory-Raw-Materials-Based-on-Andalusite-and-Mullite.pdf>
- [10] KOHEL, Jessica Elzea, a další. Industrial minerals and rocks. [Online] [Citace: 7. Březen 2018.] <https://books.google.cz/books?id=zNidkuulE4C&printsec=frontcover&hl=cs#v=onepage&q&f=false>
- [11] YINGCHAO, Dong, a další. Preparation of low-cost mullite ceramics from natural bauxite and industrial waste fly ash. [Online] [Citace: 7. Březen 2018.] <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925838807013710>
- [12] VISWABASKARANA, V., GNANAMA, F.D. a BALASUBRAMANIAN, M. Mullite from clay-reactive alumina for insulating. [Online] [Citace: 8. Březen 2018.] <http://vbceramics.com/includes/pdf/news4.pdf>

- [13] GORSKY, D. G. a CALEY, W. F. Reaction Sintering of Kyanite and Alumina to Form Mullite Composites. [Online] [Citace: 8. Březen 2018.] <https://www-tandfonline-com.ezproxy.lib.vutbr.cz/doi/abs/10.1179/cm.1999.38.2.119>
- [14] CHEN, Yun-Fa a VILMINOT, Serge. Thermal evolution of TEOS-mullit gel. [Online] [Citace: 9. Březen 2018.] https://link.springer.com/article/10.1007%2F978-3-319-00486-2_78
- [15] JABER, Hussein Alaa. Synthesis of Mullite Powder from Aluminum Nitrate and Precipitated Silica using Sol-Gel Process. [Online] [Citace: 9. Březen 2018.] https://www.researchgate.net/publication/311856480_Synthesis_of_Mullite_Powder_from_Aluminum_Nitrate_and_Precipitated_Silica_using_Sol-Gel_Process
- [16] JAYMES, I., a další. Synthesis of a mullite precursor from aluminum nitrate and tetraethoxysilane via aqueous homogeneous precipitation. [Online] [Citace: 9. Březen 2018.] <https://www.osti.gov/biblio/131530>
- [17] TOMÁNEK, Vladimír. Žárovzdorné lupky a technologie jejich úpravy. Praha : Sdružení kamenouhelných dolů, 1959
- [18] DROZHD, M. P. a MULYARCHIK, M. P. Synthetic mullite and mullite refractories. [Online] https://link.springer.com/article/10.1007%2F978-3-319-00486-2_78
- [19] Weber, H. Rotary Kilns – Processing Equipment for the Heat Treatment. [Online] http://www.riedhammer.de/System/00/02/51/25185/ed_enUS/Rotary%20kilns.pdf
- [20] MAITHEL, Sameer, KUMAR, Sonal a LALCHANDANI, Dheeraj. Tunnel Kiln Technology. [Online] [Citace: 14. Březen 2018.] <https://www.shareweb.ch/site/Climate-Change-and-Environment/about%20us/about%20gpcc/Documents/07%20Tunnel%20Kiln.pdf>
- [21] Magazin, Ceramic Industry. Understanding the Benefits of Electric Arc Furnace Technology for Ceramics, Refractories and Other Industries. [Online] [Citace: 14. Březen 2018.] <https://www.ceramicindustry.com/articles/94615-understanding-the-benefits-of-electric-arc-furnace-technology-for-ceramics-refractories-and-other-industries>
- [22] Electric Arc Furnace. [Online] [Citace: 14. Březen 2018.] <https://cormsquare.com/Furnaces/ElectricArcFurnace/26979/ElectricArcFurnace>
- [23] Nabaltec. [Online] [Citace: 10. Únor 2018.] http://www.nabaltec.de/download/produkte/SYMULOX_M72-Z72_Datasheet_DE.PDF
- [24] Kyanite Mining Corporation. [Online] [Citace: 10. Únor 2018.] http://www.kyanite.com/assets/Mullite_SpecSheet.pdf
- [25] Vulcan Refractories. [Online] [Citace: 10. Únor 2018.] <https://www.vulcanrefractories.com/wp-content/DataSheets/VulcasilH.pdf>

- [26] Henan Cunse Refractory. [Online] [Citace: 11. Únor 2018.] <http://www.cncunse.com/basic-materials/mullite.html>
- [27] Imerys Refractory Minerals. [Online] [Citace: 18. Únor 2018.] <https://imerys-refractoryminerals.com/wp-content/uploads/2014/09/Mulcoa-range.pdf>
- [28] KOTOUČEK, M., a další. Problematika vývoje a aplikací nových žárovzdorných materiálů v hutnictví. [Online] [Citace: 28. Březen 2018.] <http://ocelari2014.tanger.cz/files/proceedings/13/reports/1731.pdf>
- [29] ŽÁROHMOTY spol. s.r.o. [Online] [Citace: 27. Březen 2018.] <http://www.zarohmoty.cz/database/Image/%C4%8C%C3%A1nky/%C5%BD%C3%A1rovzdorn%C3%A9%20malty%20a%20tmely.pdf>
- [30] SVOBODA, L., a další. [Online] [Citace: 28. Březen 2018.] <http://people.fsv.cvut.cz/~svobodal/sh/SH3v1.pdf>. ISBN 978-80-260-4972-2
- [31] HIGH ALUMINA REFRACTORY. [Online] [Citace: 26. Březen 2018.] <http://highaluminarefractory.com/mullite-brick-manufacturer/>
- [32] AZO Materials. [Online] [Citace: 28. Březen 2018.] <https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=925&showform=printpdf>
- [33] STEULER-KCH . [Online] [Citace: 26. Březen 2018.] http://steuler-kch.com/sites/default/files/dateien/iron_and_steel_industry_steuler-kch_en.pdf
- [34] ZEMÁNEK, David. [Online] Vysoké učení technické v Brně. <https://dspace.vutbr.cz/bitstream/handle/11012/68685/37932.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- [35] MOTIM Electrocorundum Ltd. [Online] [Citace: 2. Květen 2018.] <http://www.motim.hu/sites/motim.hu/files/E-WFM.pdf>
- [36] ŠVEC, Jiří. Vysoké učení technické v Brně, Fakulta chemická. [Online] [Citace: 4. Květen 2018.], Vedoucí disertační práce prof. Ing. Jaromír Havlica DrSc. https://www.vutbr.cz/www_base/zav_prace_soubor_verejne.php?file_id=111582

SEZNAM OBRÁZKŮ

Obr. 1 Fázový diagram SiO_2 - Al_2O_3 [1].....	12
Obr. 2 Zobrazení ideální ortorombické buňky mullitu [6]	16
Obr. 3 RTG záznam čistého mullitu [7]	17
Obr. 4 Schématické modely mikrostruktury [6]	20
Obr. 5 Schéma rotační pece [19]	29
Obr. 6 Schéma výpalu v tunelové peci [20]	31
Obr. 7 Schéma elektrické obloukové pece [22]	33
Obr. 8 Krystaly mullitu SIMULOX M 72 [23]	35
Obr. 9 Krystaly mullitu a oxidu zirkoničitého SIMULOX Z 72 [23]	36
Obr. 10 Krystaly mullitu Virginia mullite [24]	37
Obr. 11 Řez dávkovacího kanálu z mullitických tvarovek [33]	43
Obr. 12 Metodika ověřování vhodnosti receptur	45
Obr. 13 Mullitické ostřívo MOTIM	46
Obr. 14 Jíl W super	48
Obr. 15 Lisovací forma.....	50
Obr. 16 Vzorky po odlisování	50
Obr. 17 Vzorky před výpalem v superkanthalové peci.....	51
Obr. 19 Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu	58
Obr. 21 Závislost zdánlivé pórovitosti na vlhkosti směsi při teplotě výpalu 1250 °C.....	59
Obr. 22 Závislost zdánlivé pórovitosti na vlhkosti směsi při teplotě výpalu 1400 °C.....	59
Obr. 23 Závislost zdánlivé pórovitosti na vlhkosti směsi při teplotě výpalu 1550 °C.....	59
Obr. 24 Závislost zdánlivé pórovitosti na vlhkosti směsi homogenizované v kolovém mísiči a maltovinářské míchačce	60
Obr. 21 Závislost objemové hmotnosti na teplotě výpalu	64
Obr. 23 Mineralogické složení ostřiva z jílu W super při teplotě výpalu 1250 °C.....	66
Obr. 24 Mineralogické složení ostřiva z jílu W super při teplotě výpalu 1400 °C.....	66
Obr. 25 Mineralogické složení ostřiva z jílu W super při teplotě výpalu 1500 °C.....	67
Obr. 26 Mineralogické složení ostřiva z jílu W super + B1 při teplotě výpalu	67
1250 °C.....	67
Obr. 27 Mineralogické složení ostřiva z jílu W super + B1 při teplotě výpalu	68

14000 °C	68
Obr. 28 Mineralogické složení ostřiva z jílu W super + B1 při teplotě výpalu	68
1500 °C	68
Obr. 29 Procentuální zastoupení minerálů v ostřivu v závislosti na teplotě výpalu	69

SEZNAM TABULEK

Tab. 1 Charakteristické vlastnosti nerostů sillimanitové skupiny [4].....	14
Tab. 2 Cenové charakteristiky některých vysocehlinitých ostřiv pro rok 2010 [4].....	15
Tab. 3 Chemické a mineralogické složení mullitického ostřiva SYMULOX M 72 [23]	35
Tab. 4 Chemické a mineralogické složení mullitického ostřiva SYMULOX Z 72 [23]	36
Tab. 5 Chemické a mineralogické složení mullitického ostřiva Virginia mullite [24]	37
Tab. 6 Chemické složení mullitického ostřiva Vulcasil H [25]	38
Tab. 7 Chemické složení mullitických ostřiv společnosti Henan Cunse Refractory [26]	38
Tab. 8 Vlastnoti mullitických ostřiv společnosti Henan Cunse Refractory [26]	38
Tab. 9 Chemické složení mullitických ostřiv Mulcoa společnosti IMERYS Refractory Minerals [27]	39
Tab 10. Mineralogické složení mullitických ostřiv Mulcoa společnosti IMERYS Refractory Minerals [27]	39
Tab. 11 Chemické a mineralogické složení mullitu firmy MOTIM Electrocorundum Ltd. [35]	46
Tab.12 Chemické složení jílu B1	47
Tab. 13 Navržené receptury.....	49
Tab. 14 Výsledné chemické složení ostřiva s přidavkem mullitického ostřiva	49
Tab. 15 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1250 °C	54
Tab. 16 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1400 °C	55
Tab. 17 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1550 °C	56
Tab. 18 Parametry vzorků připravených v maltovinářské míchačce	57
Tab. 19 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1250 °C	62
Tab. 20 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1400 °C	63
Tab. 21 Parametry vzorků vypálených na teplotu 1550 °C	63
Tab. 22 Procentuální zastoupení minerálů v ostřivu v závislosti na teplotě výpalu.....	69